FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

132. BAND

ERSTES HEFT

MIT 4 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1951

Z anal

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden von etwa 30—40 Bogen vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DMark 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DMark 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40599

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin-Charlottenburg 2, Jebensstraße 1
Fernsprecher 322070

Vertriebsvertretungen im Ausland:

Schweiz	— Lange, Maxwell & Springer A.G., Schützenmattstr. 43, Basel
England, U.S.A. und übriges Ausland	— Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41—45 Neal Street, London W. C. 2

Band 132 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 1

Originalabhandlungen.

Seite

Schormüller, Josef, und **Hildegard Ballschmieter,** Untersuchungen zur Bestimmung von Methionin. I. Eine Mikromethode zur Bestimmung von Methionin, Cystin, Schwefelwasserstoff- und Schwefligsäureschwefel in Proteinen und proteinhaltigen Lebensmitteln 1

Schormüller, Josef, und **Hildegard Ballschmieter,** Untersuchungen zur Bestimmung von Methionin. II. Der Einfluß störender Fremdsubstanzen auf die Methioninbestimmung in Lebensmitteln 14

Weber, Edgar, Beitrag zum Nachweis und zur Bestimmung von DDT (Bischlorphenyl-trichlormethylmethan) in Schädlingsbekämpfungsmitteln . . 26

Gagliardi, E., und **A. Loidl,** Thioformamid in der quantitativen Analyse. I. Die Bestimmung des Arsens 33

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

132. BAND

MIT 58 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1951

Die Zeitschrift für Analytische Chemie
enthält nur Originalsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird.
Printed in Germany.

Druck der Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH.

Inhalt des 132. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Castiglioni, A., Bemerkungen über analytische Anwendungen von m-Dinitrobenzol und 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol (II. Mitteilung) 419

Diemair, W., und **G. Schwindling-Manderscheid,** Die Isolierung von Nucleinsäuren aus Nährhefen (torula utilis) 104

Flaschka, H., und **H. Zavagyl,** Über die Titration von Eisen mit Ascorbinsäure und deren Anwendung bei der Bestimmung von Eisen und Aluminium 170

Frey, H., Titration von Zink mit Kaliumhexacyanoferrat(II) bis zur maximalen Trübung 276

Gagliardi, E., und **A. Loidl,** Thioformamid in der quantitativen Analyse. I. Die Bestimmung des Arsens. 33

Gagliardi, E., und **A. Loidl,** Thioformamid in der quantitativen Analyse. II. Die Bestimmung des Kupfers 87

Gagliardi, E., und **A. Loidl,** Thioformamid in der quantitativen Analyse. III. Trennung Kupfer-Arsen 274

Geilmann, W., und **H. Bode,** Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums 21. Über die Trennung des Rheniums von den Elementen der Schwefelwasserstoffgruppe. 1. Teil: Trennung von Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd . . 250

Geilmann, W., und **W. Gebauhr,** Zum Nachweis des Kohlenoxyds im Blut. Mit 1 Textabbildung 81

Gericke, S., und **B. Kurmies,** Die Bestimmung kleiner Fluormengen in verschiedenen Substanzen. Mit 1 Textabbildung 335

Hasselbach, H., und **K. Schwabe,** Quantitative polarographische Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan. Mit 11 Textabbildungen. 94

Haupt, G., und **A. Olbrich,** Die Bestimmung von Blei und Thallium im Cadmiummetall hoher Reinheit 161

Janecke, H., und **W. Diemair,** Zur Kenntnis der beim Darren von Hafer auftretenden Bitterstoffe. 410

Kluge, A., und **H.-A. Lehmann,** Die gasvolumetrische Bestimmung von drei- und fünfwertigem Stickstoff in der gleichen Lösung. Mit 1 Textabbildung 328

Koch, J., und **G. Bretthauer,** Über eine zuverlässige Methode zur Bestimmung der Milchsäure in Süßmost und Wein. Mit 1 Textabbildung . 346

Neumann, F., Über eine Fehlermöglichkeit beim Kjeldahlaufschluß mit Perchlorsäure. 416

Neunhoeffer, O., Eine einfache und empfindliche Nachweisreaktion für seltene Erden 91

Norwitz, G., Elektrolytische Bestimmung des Eisens 168

Norwitz, G., Elektrolytische Bestimmung von kleinen Mengen Blei als Bleidioxyd 165

Seite

Schormüller, J., und **H. Ballschmieter,** Untersuchungen zur Bestimmung von Methionin. I. Eine Mikromethode zur Bestimmung von Methionin, Cystin, Schwefelwasserstoff- und Schwefligsäureschwefel in Proteinen und proteinhaltigen Lebensmitteln 1

Schormüller, J., und **H. Ballschmieter,** Untersuchungen zur Bestimmung von Methionin. II. Der Einfluß störender Fremdsubstanzen auf die Methioninbestimmung in Lebensmitteln 14

Weber, E., Beitrag zum Nachweis und zur Bestimmung von DDT (Bischlorphenyl-trichlormethylmethan) in Schädlingsbekämpfungsmitteln . . . 26

Wickbold, R., Anwendungen des Kationenaustausches in der Analyse. I. Mitteilung. Mit 1 Textabbildung 241

Wickbold, R., Anwendungen des Kationenaustausches in der Analyse. II. Mitteilung. Mit 4 Textabbildungen 321

Wickbold, R., Anwendungen des Kationenaustausches in der Analyse. III. Mitteilung. Mit 7 Textabbildungen 401

Zinneke, F., Eine automatische maßanalytische Mikrobestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen. Mit 2 Textabbildungen. . . 175

Kurze Mitteilungen.

Hartmann, H., und **C. Beermann,** Über den spektralanalytischen Nachweis der Erdalkalien in Sulfaten und Fluoriden 423

Theilacker, W., Zur Verwendung von Stärkelösung in der Jodometrie . . . 356

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur (R. E. Burk und O. Grummitt; Biltz, W. Klemm und W. Fischer; H. Römpp; G. Jander und H. Wendt; E. Müller und H. Reuther; H. Kruhme und H. Gratwohl) 36

Analytische Verwendung komplexbildender Substanzen (G. Schwarzenbach; R. Přibil) 39

Spektralanalyse (L. N. Filimonov; K. I. Taganov; E. S. Kudelja; R. Girschig, J. R. Weaver und R. R. Brattain; J. Wijnen und A. van Tiggelen; R. H. Zachariason; E. C. Barnes, W. E. Piros, T. C. Bryson und G. W. Wiener; A. L. Smith und V. A. Fassel; J. A. C. McClelland; C. Feldman; A. Walsh; I. V. Rozenberg; P. N. Ivagina, P. N. Ivagin, N. K. Rudnevskij und G. M. Strongin; T. I. Berlin; A. J. Alekseeva; M. S. Alpatov; A. G. Komarovskij; I. M. Veselovskaja; P. D. Korz und A. V. Kozlova; N. N. Prokop'eva und K. J. Taganov; K. A. Suchenko und O. I. Mladenceva; O. I. Nikitina; E. L. Gunn; E. Fast; D. Kaufmann und S. K. Derderian; A. G. Gassmann und W. R. O'Neill; C. Feldman; L. E. Calcins und M. M. White). 109

Kennzeichnung der Empfindlichkeit analytischer Reaktionen (H. Malissa; F. Flaschka) 278

Schwefelwasserstoff-Fällungen in der qualitativen Halbmikroanalyse (J. T. Stock und P. Heath) 278

Seite

Nitrosophenolphthalin (Nitrosophthalin), neues Reagens auf Metallspuren (J. Konecny) 279

Brauchbarkeit von Kaliumdicyanoguanidin zum Nachweis von Schwermetall-Ionen (J. J. Draney, L. K. Yanowski und M. Cefola) 279

Nachweis von Anionen (E. Bishop) 279

Trennung der Kupfergruppe von der Arsengruppe in der qualitativen Analyse (H. Holness und R. F. G. Trewick) 280

Abtrennung der Phosphorsäure in der qualitativen Analyse (A. J. Nutten) 280

Identifizierung von Metallen durch Brechungsindex-Bestimmung der mit organischen Reagenzien erhaltenen Fällungen (R. Fischer und T. Langhammer) 280

Thioacetamid als Fällungsreagens an Stelle von Schwefelwasserstoff (R. Barber und E. Grzeskowiak; H. Flaschka und H. Jakobljevich) 281

Anwendung des Natriumdiäthyldithiocarbamats in der analytischen Chemie (J. A. Černichov und B. M. Dobkina) 282

Ursubstanzen für die Maßanalyse (A. J. Nutten) 283

Ammonium-hexanitrato-cerat als Ursubstanz für die Oxydimetrie (G. F. Smith, V. R. Sullivan und Frank; G. F. Smith und W. H. Fly) . . 284

Schnellmethode zur Herstellung titrierter Permanganatlösungen (S. F. Zavgorodnij) 285

Titrationen mit Vanadium(II)-Lösungen (L. Meites) 285

Kombiniertes Kaliumjodid-Stärke-Reagens (K. Steinitz) 285

Quantitative Bestimmung von Metall-Ionen über die Sulfide (R. Altschul und H. Altmann) 285

Aufschlüsse mit Natriumperoxyd im Platintiegel (T. A. Rafter; F. T. Seelvy und T. A. Rafter) 286

Zentrifugieren von Niederschlägen (G. Gorbach) 286

Titrationsgeräte (R. I. Werner; M. L. Nichols und B. H. Kindt; R. Havemann; O. H. Weber; B. H. Daimler; W. Boguth; W. J. Blaedel und H. V. Malmstadt; K. Anderson, E. S. Bettis und D. Revinson; N. B. Blunvara und M. L. Khorana; H. Flaschka; J. H. Förch) 287

Spektralanalyse (R. G. Russell; C. Feldmann; M. Séguin und L. Gramme; E. Preuß; N. Neveu; J. A. C. McClelland; F. Burriel-Marti und J. Ramirez-Muñoz; R. Breckpot und K. Marzec; R. Breckpot und C. Gobert; A. J. Herdle und H. J. Wolthorn; R. H. Steinberg und H. J. Belic; R. G. Hunter und A. J. W. Headlee; T. J. Hugo und A. Strasheim; A. J. Alekseeva und L. É. Najmark; M. M. Averbuch und I. J. Erina; P. D. Korz; M. C. Babaev) 357

Infrarot-Spektroskopie (J. U. White, M. D. Liston und R. G. Simard; G. Pirlot; G. Duyckaerts und G. Pirlot, W. B. Treumann und F. T. Wall; C. La Lau; J. Lecomte; G. Pirlot; N. Wright; J. U. White; V. Thornton und F. E. Concon; A. Berton; L. P. Kuhn; W. H. Washburn und E. O. Krueger; H. L. Cupples; K. C. Kauer, R. B. Du Vall und F. N. Alquist; G. Pirlot) 361

Selbstregistrierendes Raman-Spektrometer (J. J. Heigl, B. F. Dudenbostel jr., J. F. Black und J. A. Wilson) 365

Seite

Quantitative spektrographische Raman-Analyse (G. Duyckaerts und G. Michel; W. Gerlach und W. Rollwagen) 366

Anwendbarkeit von Mikrowellen und ihrer Spektren in der chemischen Analyse (B. P. Dailye) 366

Messungen der Röntgenstrahlen-Absorption (P. D. Zemany, E. H. Winslow, G. S. Poellmitz und H. A. Liebhafsky). 367

Quantitative Analysen durch Röntgenstrahl-Fluorescenz an den Systemen Hafnium-Zirkon und Tantal-Niobium (L. S. Birks und E. J. Brooks) 367

Instrumente zur Messung der Radioaktivität (C. J. Borkowski; H. Kallmann) 368

Radiochemische Aktivitätsanalyse (D. N. Hume, N. Feather; H. M. Clarck und J. W. Jones; T. P. Kohman; D. W. Engelkemeir; D. N. Hume) 370

Bestimmung natürlich vorkommender radioaktiver Elemente (Cl. J. Rodden; C. La Pointe) 370

Massenspektrometrische Analyse (B. W. Thomas und W. D. Seyfried; R. C. Taylor und W. S. Young; A. P. Gifford, S. M. Rock und D. J. Comaford 371

Einfaches Fluorometer (C. E. Wheelock). 372

Differentialanalyse mit einem Spektralphotometer (R. Bastian, R. Weberling und F. Palila) 372

Photoelektrisches Colorimeter (G. H. Ellis und C. St. Brandt) 373

Selbstregistrierendes Differential-Refraktometer (D. Zaukelies und A. A. Frost; S. Claesson) 373

Polarographie (C. H. R. Gentry und D. Newson; F. C. Snowdon und H. T. Page; Heyrovsky und Foretj; Randles; G. S. Smith; S. T. Payne; C. E. Bricker und N. H. Furman; B. E. Gordon und L. C. Jones; Ju. S. Ljalikov und R. J. Glazer; D. Monnier, Y. Rusconi und P. E. Wenger; G. Semerano und E. Gagliardo; G. E. Proske; J. A. Koršunov und O. P. Malkova; W. Stross; H. C. Gull; A. Volpi; H. C. Davis; G. Semerano und V. Capitanio; W. Stross; J. Faucherre und P. Souchay; J. K. Taylor und R. E. Smith; V. Vandenbosch; D. F. Adams; N. Ja. Chlopin, N. A. Rafalovič und K. P. Privalova; D. P. Boltz, Th. de Vries und M. G. Mellon; E. Bloche, P. Levêque und H. Provisor; Weiß und Blum; K. Komárek; I. M. Kolthoff, T. S. Lee, D. Stocesova und E. P. Parry; M. B. Nejman, A. V. Rjabov und E. M. Šejanova; J. A. Koršunov, L. N. Sazanova, M. K. Ščennikova und P. P. Malkova; W. Furness, P. Crawshaw und W. C. Davies; M. B. Nejman, L. I. Kusnejecov, I. B. Rabinovič und A. W. Rjabov; G. B. Hess; K. T. Williams; E. A. McComb und E. F. Potter; K. T. Williams, E. F. Potter, A. Bevenue und W. R. Scurzi; J. E. Page und J. G. Waller; R. Brdička; I. Vavruch; H. Grass und E. R. Spencer; D. Monnier, L. Roesgen und R. Monnier; C. Heusghem, L. Ponsart und R. Lenaers). Mit 3 Abbildungen. 373

p_H-Messung (F. Bahner und E. Neumann; K. A. Kraus, R. W. Holmberg und C. J. Borkowski; Le Caine und Waghorne; G. A. Perley; L. Kratz; N. Konopik und O. Leberl; A. J. Gerševič) 391

Laboratoriumsapparate und Geräte (J. T. Stock und P. Heath; A. G. Lidstone, C. L. Wilson und D. W. Wilson; J. T. Stock, P. Heath und W. Marshment; S. H. Tucker; Cl. A. Dubbs; G. Gorbach; J. T. Stock und M. A. Fill; G. Beck; G. Gorbach; J. Hoogland). Mit 7 Abbildungen. 398

Seite

Chromatographische Analyse (A. Roudier; H. H. Strain; J. T. Yang und M. Haissinsky; E. R. Tompkins, J. X. Khym und W. E. Cohn; J. A. Marinsky, L. E. Glendenin und C. D. Coryell; F. H. Spedding ,A. F. Voigt; D. H. Harris und E. R. Tompkins; E. R. Tompkins; A. Lacourt, G. Sommereyns, E. Degeynt, J. Baruh und J. Gillard) 399

Chromatographische Analyse (B. Drake; E. Ekedahl und L. G. Sillén; A. L. Le Rosen, P. H. Monaghan, C. A. Rivet, E. D. Smith und H. A. Suter; F. Burriel-Marti und F. Pino Perez; H. J. Nijkamp; A. H. Gordon, A. J. P. Martin und R. L. M. Synge; S. R. Elsden; E. Brouwer und H. J. Nijkamp; G. Wiegner und J. Magasanik; W. H. Smith; D. J. Bell und A. Palmer; R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin; R. Munier und M. Macheboeuf; R. Munier und M. Macheboeuf; T. V. Arden, F. H. Burstall und R. P. Linstead; R. Monier und L. Penasse; L. Odin und I. Werner; G. A. Glister und A. Grainger). Mit 1 Abbildung 423

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Literatur (O. Brunck und A. Lissner) 39

Magnesium, Calcium (E. J. Dundur und B. A. Bežan; S. C. Sane und M. S. Telang; L. R. Williams; H. A. J. Pieters, W. J. Hanssen und J. J. Geurts; H. A. J. Pieters; E. B. Otto und C. E. Otto; A. E. Willson und J. W. Wander; E. Abrahamczik; M. Bourson und S. Fayette; J. G. Hunter; E. M. Levit; J. M. Korenman und G. B. Gutnik; L. Garwin und A. N. Hixon; G. W. Kuhl; T. Holth; B. S. Cyvina; J. Rynasiewicz und M. E. Polley; E. H. Tyner; N. Gammon und R. B. Forbes; R. Théry; H. Flaschka und H. Spitzy; H. Flaschka; F. Feigl und Pavelka; T. Gaspar; G. Gorbach; H. Flaschka; F. Richter; G. P. Aleksandrov und E. A. Sevčenko) 40

Selen (J. Hoste; V. S. Syrokomskij und R. N. Knjazeva; F. W. Box; B. S. Evans) 50

Uran (Th. Duval und Cl. Duval; N. G. Fesenko; A. Martini; T. R. Scott; G. Ljunggren, R. Rynninger und L. G. Sillén; K. Lindh, R. Rynninger und E. Skåraeus; B. Helger und R. Rynninger; B. Dahlman und R. Rynninger; Kaiser; Scheibe; Pfeilsticker; H. Erlenmeyer, W. Oppliger, K. Stier und M. Blumer; E. L. Nichols und M. K. Slattery; W. D. Cooke, F. Hazel und W. M. McNabb; W. D. Cooke, F. Hazel und W. M. McNabb; T. R. Scott; A. A. Smales und E. Furby; Scott; W. H. Davenport und P. F. Thomason) 52

Kobalt (J. M. Korenman und E. M. Punčik; M. H. Perry und E. J. Serfass; R. Přibil und V. Maličký; S. Ch. Shome; S. S. Guha-Sirgar und S. C. Bhattacharyya; S. Ch. Shome; G. H. Ayres und B. V. Glanville; J. I. Watters und I. M. Kolthoff; H. A. Potratz und J. M. Rosen; R. Duval und Cl. Duval; M. Kohn). Mit 2 Abbildungen 57

Platinmetalle (V. J. Kuznecov; G. H. Ayres und W. N. Wells; W. F. Allen und F. E. Beamish; W. M. McNevin und S. M. Tuthill; J. J. Lingane; R. Gilchrist und E. Wichers; G. Milazzo und L. Paoloni; Ph. W. West und E. S. Amis; Ph. W. West; A. Så; R. C. Voter, Ch. V. Banks und H. Diehl; D. E. Ryan und P. Fainer; D. E. Ryan; J. C. Griess jr. und L. B. Rogers) 62

Seite
Aluminium (S. Lacroix; W. H. Smith; E. E. Sager und I. J. Sievers). 118
Zinn (A. J. Lindsey; A. J. Lindsey und H. J. S. Sand; A. Fischer; S. Kallmann) 120
Titan (V. S. Syrokomskij und E. V. Silajewa; B. R. Potts) 120
Blei (V. Hovorka und L. Diviš; G. Mannelli; A. T. Etheridge; H. Grothe und M. Neckermann) 122
Thorium (P. F. Thomason, M. A. Perry und W. M. Byerly; V. I. Kuznetsov; B. F. Rider und M. G. Mellon; L. Gordon, C. H. Vanselow und H. H. Willard) 124
Neue Farbreaktion auf Wismut-Ion (B. N. Afanas'ev und A. V. Uralskaja) 125
Chrom (W. Furness; P. J. Hardwick; F. J. Bryant und P. J. Hardwick; G. F. Smith und C. A. Getz; G. F. Smith und F. P. Richter; M. Eppley und W. C. Vosburgh; P. J. Hardwick; H. Vignal; F. J. Bryant und P. J. Hardwick; Z. Szabó und L. Csányi; M. B. Schtschigol und S. M. Birnbaum). Mit 2 Abbildungen 126
Molybdän (I. Barshad; L. B. Zajtschikowa; R. Ellis und R. V. Olson; F. Richter; F. O. W. Meyer; V. A. Nazarenko und F. G. Spivak) . 129
Chlor, Brom, Jod (E. H. Swift, G. M. Arcand, R. Lutwack und D. J. Meier; V. Hovorka und Z. Holzbecher; C. Loeb, J. Chabert, A. Banderet und J. Meybeck; W. G. Wooster, P. S. Farrington und E. H. Swift; J. W. Sease, C. Niemann und E. H. Swift; R. Myers und E. H. Swift; J. J. Lingane und L. A. Small; M. S. Raben; F. Gélébart; E. Kahane und H. Rasch; J. Chauveau; H. Kubli, H. Hepenstrick und W. D. Treadwell, M. B. Schtschigol) 132
Mangan (O. Grosdenis; L. Bertiaux; F. Gélébart; J. D. H. Strickland und G. Spicer; J. D. H. Strickland und G. Spicer; R. Přibil und V. Simon; R. Přibil und J. Horáček; G. Sag; M. Delépine; V. A. Semenko) . 138
Eisen (Z. Sabó und E. Sugár; W. D. Cooke, F. Hazel und W. M. McNabb; W. D. Cooke, F. Hazel und W. M. McNabb; F. Burriel-Marti und F. Lucena Conde; L. Deibner; S. T. Baljuk und V. M. Mirak'jan; D. Stockdale; M. St. Pepi; J. P. Mehlig und M. J. Shepherd jr.; M. L. Moss und M. G. Mellon) 142
Mikrobestimmung von Wasser (A. Johansson; D. M. Smith, W. M. Bryant und J. Mitchell) 434
Einfache densitometrische Bestimmungsmethode für schweres Wasser (L. A. Sapirstein) 435
Bestimmung von Wasserstoffperoxyd in kleinen Konzentrationen (W. A. Patrick und H. B. Wagner; Brode; T. C. J. Ovenston und W. T. Rees) 436
Alkalimetalle (H. R. Shell; B. S. Cyvina; S. Peltier; D. Bourdon; J. D'Ans; E. Bonnier; C. C. Miller und F. Traves; L. Domange; R. Jodl) . . . 436

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Kohlenstoffbestimmung durch nasse Verbrennung (D. D. van Slyke und J. Folch; P. S. Farrington, C. Niemann und E. H. Swift). Mit 1 Abbildung 146
Kohlenstoff und Wasserstoff (V. L. Lescher; W. Kirsten; J. Unterzaucher). Mit 2 Abbildungen 290
Sauerstoff (R. Berret und P. Poirier; J. Unterzaucher; W. Kirsten) . . . 292

Seite

Stickstoff (J. B. Niederl und D. L. Clegg; E. B. Hershberg und G. W. Wellwood; W. Zimmermann; W. Schöniger; G. Bußmann; W. Zimmermann; L. M. Brancone und W. Fulmor; J. Unterzaucher; A. F. Colson; N. E. Gel'man und M. O. Koršun; P. L. Kirk; E. R. Tompkins und P. L. Kirk; E. Schulek und Gg. Fóti; R. M. Silverstein und R. Perthel jr.; D. C. Becher; E. Möhlau; J. Blom und B. Schwarz; L. W. Winkler; J. Boumann; E. Noyons). Mit 2 Abbildungen 292

Phosphor (W. R. Simmons und J. H. Robertson) 298

Schwefel (G. L. Stragand und H. W. Safford; W. Zimmermann; W. Kirsten). Mit 1 Abbildung 299

Halogene (J. D. Judah; F. A. Gunther; O. Michel und G. Deltour; K. Pääbo und M. Rottenberg; W. Kirsten; J. Grodski; P. J. Elving und W. B. Ligett; K. Bürger; B. Wurzschmitt und W. Zimmermann; H. Pringsheim und J. A. Gibson; F. E. Baemisch; R. Lévy; Bellamy). Mit 1 Abbildung 301

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Bestimmung aliphatischer primärer Aminogruppen (G. Illari). Mit 1 Abbildung 148

Bestimmung von Hydroxylgruppen (F. H. H. Valentin). 185

Mikroacetylbestimmungen (G. Kainz) 186

Bestimmung von Carbonylgruppen (H. Lieb und W. Schöniger) 186

Mikrochemischer Nachweis von Aldehyden und Ketonen (R. Opfer-Schaum; L. Kofler und R. Wannenmacher) 187

Methoden zur Bestimmung der funktionellen Gruppen (Ph. J. Elving; S. Siggia; N. D. Coggeshall; L. Lykken; I. B. Genung; N. R. Trenner) 187

Mikroanalytische Bestimmung funktioneller Gruppen (H. Lieb und W. Schöniger; T. Higuchi, C. J. Lintner und R. H. Schleif). 188

Bestimmung von Acetylenverbindungen (I. Marszak und M. Koulkes) . 189

Mikromethode für die Bestimmung von Pentosen durch photoelektrische Spektrophotometrie (S. Dunstan und A. E. Gillam) 190

Methylchlorid (H. Guerin; M. C. Fuqua) 190

Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Chloroform und Bromoform J. G. Hanna und S. Siggia). 190

Bestimmung von Glycerin (L. Habicht) 191

Nachweis von Glykolen in Glycerin (E. Kröller; R. Neu) 191

Amperometrische Titration von Mischungen primärer und tertiärer Mercaptane (I. M. Kolthoff und W. E. Harris; N. Strafford, F. R. Cropper und A. Hamer). 192

Bestimmung von Senfgas (C. B. Allsopp) 193

Bestimmung von Äthylalkohol in Äthyläther (J. Lamond). 193

Permanganometrische Bestimmung von Formaldehyd und Ameisensäure (A. S. Molotkowa und W. K. Solotuchin) 194

Trennung normaler gesättigter Fettsäuren (R. T. Holmann und L. Hagdahl) 194

Mikrobestimmung ungesättigter Fettsäuren durch Alkali-Isomerisation (L. C. Berk, N. Kretchmer, R. T. Holman und G. O. Burr) 194

Seite
Rasche Analyse von organischen Salzen (R. H. Robinson und R. P. Tansey) 195
Colorimetrisches Bestimmungsverfahren langkettiger Alkylsulfate (F. Karush und M. Sonenberg) 195
Titrimetrische Bestimmung von Natriumalkylsulfaten (Th. Hekker und A. W. M. Schets) 196
Bestimmung von Phosphatid-Phosphor (J. M. Beveridge und S. E. Johnson; D. F. Boltz und M. G. Mellon) 196
Titration organischer Basen (J. S. Fritz) 197
Mikrountersuchung von Hydrochloriden, Hydrobromiden und Jodmethylaten organischer Basen (G. Kainz und M. Pöhm) 197
Bestimmung von Monomethylol- und Dimethylolharnstoff (L. H. Donally) 198
Ermittlung kleiner Mengen von Tetrahydrofurfurylalkohol (J. Haslam und L. H. Ruddle) 198
Verunreinigungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen (H. E. Morris, W. H. Lane und R. B. Stiles) 198
Schnelle colorimetrische Bestimmung von Phenol (R. W. Martin; E. J. Eisenstaedt) 199
Farbreaktion auf Phenoläther und ihre Derivate (K. Visweswara Rao und T. S. Seshadri) 200
Bestimmung von o-Phenylphenol oder o-tert.-Butylphenol (H. H. Willard und A. L. Wooten; C. V. Bordeianu) 201
Methode zur Bestimmung von Resorcin (H. H. Willard und A. L. Wooten) 201
Bestimmung von Naphthalin und seinen Monomethylderivaten (N. D. Coggeshall und A. S. Glessner jr.) 201
Spektrophotometrische Bestimmung von Uracil, Thiouracil (W. L. Holt und L. N. Mattson; J. M. Dille und T. Koppanyi) 202
1-Nitro-indandion-(1,3) (Wanag, G., B. E. Christensen, C. H. Wang, I. W. Davies und D. Harriss; Niederl) 306
Anwendung von Chloramin (Natriumsalz des p-Toluolsulfochloramids) zur quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen (B. N. Afanas'ev) 306
Elektrometrische Titration von Doppelbildungen organischer Verbindungen (Ben Braae) 307
Bestimmung der Doppelbindungen in Styrol, Divinylbenzol und ähnlichen Produkten (R. P. Marquard und E. N. Luce) 308
Bestimmung des Butadien-Dimeren (4-Vinyl-1-cyclohexen) in 1,3-Butadien (Ch. P. Hablitzel und J. L. Jezl). Mit 1 Abbildung 310
Mikroapparatur zur quantitativen Hydrierung von ungesättigten Bindungen (C. L. Ogg und F. J. Cooper). Mit 1 Abbildung 311
Bestimmung organischer Hydrazine (S. Siggia und L. J. Lohr). Mit 1 Abbildung 312
Bestimmung stickstoffhaltiger Gruppen (W. W. Becker) 313
Äthylen- und Propylenchlorhydrin (W. A. Cannon) 313
Bestimmung geringer Konzentrationen von Vinylacetat (S. S. Gurvic und P. A. Mel'nikova) 314
Bestimmung von Aldehyden in Gegenwart von Ketonen und Bestimmung von Säuren, Estern und Alkoholen in Gegenwart von Aldehyden (J. Mitchell jr. und D. M. Smith; W. M. D. Bryant und D. M. Smith) . . 314

Seite
Bestimmung von Carbonylverbindungen (D. M. Smith und J. Mitchell jr.) 316
Bestimmung der flüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe (J. Deshusses und P. Desbaumes; Kohn-Abrest). Mit 1 Abbildung 317
Bestimmung von 1,10-Phenanthrolin (I. M. Kolthoff, D. L. Leussing und T. S. Lee) 318

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundsheitspflege bezügliche.

Literatur (A. Beythien; F. Egger; K. Täufel; R. Heiss) 67
Titrimetrische Bestimmung des überschüssigen Natriumcarbonats in Backpulvern (H. Hadorn und K. W. Biefer) 69
Ascorbinsäure (E. Géro; P. Meunier und Y. Raoul; E. Géro) 69
Fluorescenzmikroskopie als ein Hilfsmittel bei der Lebensmittel- und Arzneimitteluntersuchung (J. King und R. E. Weston) 203
Colorimetrische Bestimmung von Aldehyd (L. Gorfinkel und G. S. Skelton) 203
Bestimmung der Milchsäure im Wein (H. Krause) 204
Bestimmung der flüchtigen Säure in Branntwein (W. Biedermann) . . . 204
Bestimmung des Schmelzpunktes in Nahrungsmitteln (M. Th. François und M. Régent; P. Woog, J. Givaudon, R. Sigwalt und J. Lienhart) . . 205
Bestimmung von Fett, Lactose und Eiweiß in Butter (J. Terrier) . . . 205
Neue empfindliche Methode zur Bestimmung von Peroxyden in Fetten und Fettsäuren (S. Hartmann und J. Glavind) 206
Bestimmung des Fettgehaltes fertiger Speisen (G. M. Egiazarov) 206
Bestimmung von Pferdefett (R. A. Dalley) 206
Bestimmungsverfahren des Unverseifbaren in Fettproben von weniger als 1 mg (S. Kvorning) 207
Farbtest für Fructose (R. K. Maurmeyer, E. M. Livingston und H. Zahnd) 207
Bestimmung von Fructose in Gärungsflüssigkeiten (D. S. J. Gray; J. H. Roe) 208
Schema für die qualitative Analyse eines Gemisches der häufig vorkommenden Zuckerarten (T. H. Whitehead und W. C. Bradbury) 208
Methode zur colorimetrischen Bestimmung reduzierender Zucker (A. M. Mattson und C. O. Jensen; R. Kuhn und D. Jerchel; Quisumbing und Thomas) 209
Identifizierung der Zuckerarten (W. R. Fearon und J. A. Drum; J. H. Foulger) 210
Halbmikrobestimmung von Lactose allein und in Gegenwart anderer Zucker (F. H. Malpress und A. B. Morrison) 211
Bestimmung des Gehaltes an Mark in frischen und getrockneten Zuckerrüben (Th. J. Mitchell) 211
Nachweis von Stärkesirup in Marmeladen (H. Serger und A. Stumpf) . . 211
Untersuchung von diätischen Nährmitteln (H. Hadorn und R. Jungkunz; H. Riffart und H. Keller) 212
Untersuchungsmethoden für Malzextrakte (O. Wyler) 213

Seite

Bestimmung von Persulfat in Mehl und Teig (M. E. Auerbach, H. Wm. Eckert und E. Angell) 214

Methode zur Bestimmung der vergärbaren Substanz in Getreidekörnern (R. T. Wisthoff und R. J. Allgeier; J. A. Lane und L. Eynon; O. S. Rask) 214

Fehlerquellen bei der Bestimmung des Gefrierpunktes der Milch (R. W. Sutton, J. Markland, A. Barraclough und W. B. Chapman) 215

Fettbestimmung in Milch und Milchprodukten (J. J. Cvang und P. M. Litvinenko) 215

Maßanalytische Bestimmung von Chloriden in mit Bichromat versetzten Milchen (M. Péronnet) 216

Natriumbestimmung in Käse (F. Th. von Voorst) 216

Bestimmung von Fremdbestandteilen in Käse (F. Kägi). 216

Schnellfettbestimmung zur Betriebskontrolle von Kakaoerzeugnissen (F. X. Kobe) 217

Bestimmung des Gesamtfettes sowie Bestimmung und Berechnung des Milchfettes in Milchschokoladen (H. Hadorn und R. Jungkunz) . . 218

Bestimmung des Coffeins in Kaffee-Extrakten (H. Hadorn und R. Jungkunz) 219

Bestimmung der Tomatentrockenmasse in Tomatenerzeugnissen (F. G. Stock). 220

Bestimmung des Eisengehaltes in Mayonnaisen (C. G. Daubney und G. E. W. Sexton) 220

Prüfungen von Lebensmitteln auf Verdickungsmittel, insbesondere von Fleischerzeugnissen auf Johannisbrotkernmehl (O. Wyler). 221

Mohlersche Reaktion auf Benzoesäure (L. Rosenthaler und L. Capuano) 222

Neue Schnellmethode zur Rohfaserbestimmung (G. Hampel) 222

Bestimmung der Rohfaser (S. Nordfeldt, O. Svanberg und O. Claesson) 222

Bestimmung von Chitin und Chitinstickstoff (M. M. Black und H. M. Schwartz) 223

Vitamine (P. B. Müller; A. E. Sobel und A. A. Rosenberg; O. R. Braekkan; A. E. Sobel und H. Werbin; D. Verhagen und R. W. Parent; R. A. Morton und A. L. Stubbs; W. A. McGillivray; G. Herrnring und U. Wilbrand; M. L. Cooley und R. C. Koehn; D. Franklin, F. B. Lyons und T. S. Wheeler; C. W. Ballard und E. J. Ballard; M. E. Auerbach; H. Roth; G. Mannelli; J. T. Woods und M. G. Mellon; E. Vonesch und Remezzano; F. E. Huelin; Th. Sabalitschka und I. Marggraf; W. K. Schwarze und E. Günther; D. M. Coulson, W. R. Crowell und S. L. Friess; F. E. Huelin) . 223

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Literatur (H. Kruse; H. Vogel; H. Vogel; H. Vogel) 71

Erdöl und Erdölprodukte (M. R. Lipkin, I. W. Mills, C. C. Martin und W. T. Harvey; H. Luther; J. Moos; R. A. Dinerstein und R. W. Klipp; H. C. Rampton; N. D. Zelinsky; M. J. Murray; R. C. Vollmar, E. E. Petterson und P. A. Petruzzelli; H. P. Mojen; H. P. Ferguson; F. M. Roberts und H. Levin). Mit 2 Abbildungen 72

Bestimmung kleiner Mengen Aluminium in Bronze (J. B. Price und S. T. Payne; J. A. Sherrer und W. H. Smith) 149

Seite

Bestimmung des Zinns in Aluminium (R. Théry) 150

Colorimetrisch-spektrophotometrische Bestimmung von Eisen mit o-Phenanthrolin in Aluminiumlegierungen (J. A. Ryan und G. H. Botham). . . 150

Gehalt an Aluminiumoxyd in Reinaluminium und seinen Legierungen (O. Werner) 151

Bestimmung des Aluminiumoxydes in Aluminium und seinen Legierungen (M. Tournaire) 151

Bestimmung kleiner Mengen Kupfer in Blei und Bleilegierungen (P. L. Wilimott und F. J. Raymond) 152

Sulfide und Oxyde von Blei und Wismut (J. A. Smythe). 152

Schnellbestimmung von Antimon, Zinn und Blei (W. Savelsberg; J. H. van der Meulen) 153

Bestimmung von Sauerstoff in Titan (D. I. Walter) 154

Bestimmung von Molybdän in Ferromolybdän (Ju. J. Usatenko und O. V. Dacenko) 155

Untersuchungen über die Genauigkeit der Eisenbestimmung (J. Baron) 155

Erdöl und Erdölprodukte (M. J. Golden; M. J. Golden; C. H. Hale, M. N. Hale und W. H. Jones; H. F. Beeghly; A. S. Éjgenson und P. D. Jachina; T. A. Zikeev und M. G. Šifrin; F. M. Wrightson). 156

Wasseruntersuchung (W. L. Lamar; A. Evlanova; G. Gad und M. Manthey; J. Meyer; H. Diehl, Ch. A. Goetz und Hach; Ch. A. Goetz, F. C. Loomis und H. Diehl; H. Ballczo und J. Sinabell; H. Ballczo und J. Sinabell; M. Zimmermann; H. Rudy und K. R. Müller; W. Rothe; H. Schroeder 440

Reinheit und Substitutionsgrad von Na-Carboxymethylcellulose (A. Z. Conner und R. W. Eyler) 445

Herstellung von Kupferoxydammoniak-Lösungsmittel und Cellulose-lösungen (H. F. Launer und W. K. Wilson) 446

Schnellbestimmung der Cellulose-Viskosität nach der Nitrierungsmethode (W. J. Alexander und R. L. Mitchell) 447

Bestimmung kleiner Pentosanmengen in Cellulosematerialien (Th. Kleinert; R. G. Stillings und B. L. Browning; G. Jayme und P. Sarten; Th. Kleinert) 447

Bestimmung von Cellulose in Stroh-Holocellulose (G. A. Adams und A. E. Castagne; E. F. Kurth und G. J. Ritter) 448

Bestimmung des Lignins in Getreidestroh (G. A. Adams und A. E. Castagne; K. Freudenberg und Th. Ploetz). 448

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Literatur (G. Frerichs, G. Arends und H. Zöring; K. Lang und O. F. Ranke; K. Lohmann) 158

Bestimmung von Tryptophan in Eiweißkörpern (M. Gordon und H. K. Mitchel) 159

Quantitative Bestimmung von Methionin (D. Müting; Tönnies) 160

Seite

Bestimmung einzelner Elemente in biologischem Material (N. I. Joukovsky und A. Lowenthal; J. N. Cumings; N. Hallman und V. Leppänen; I. W. Bery, D. G. Chappell und R. B. Barnes; Ch. E. Bills, F. G. McDonald, W. Niedermeier und M. C. Schwartz; J. H. P. Jonxis; M. F. Murnaghan; E. J. Conway; H. Schäfer; H. Wolff; H. C. Dudley; H. Gohr und O. Scholl, B. Norberg; J. J. Custer und S. Natelson; F. Lachiver und J. Leloup 233

Verhalten von Tryptophan in freier und Peptidbindungsform (J. R. Spies und D. C. Chambers) 239

Bestimmungsverfahren von Thioharnstoff (F. Haurowitz und S. G. Lisie; K. Steinitz) 318

Colorimetrische Mikromethode zur Bestimmung von Acetat und Fluoracetat (J. O. Hutchens und B. M. Kass) 319

Mikrobestimmung der Citronensäure (L. Stahre; H. Weil-Malherbe und A. D. Bone) 319

Einfache und schnell durchzuführende Analysenmethode für Quecksilber, Wismut, Antimon und Arsen in biologischem Material (A. O. Gettler und S. Kaye; A. O. Gettler; S. Kaye) 448

Schneller Nachweis von Arsenik im Mageninhalt (Th. F. Walker) 450

Bestimmung von anorganischem Phosphat in biologischem Material (E. A. Zeller; J. Berenblum und E. Chain) 450

Methode zur gleichzeitigen und schnellen Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in biologischem Material (I. Bellucci) 450

Mikrobestimmung von Alkohol im Blut (L. D. MacLeod; G. R. Kingsley und H. Current) 451

Empfindlicher Mikronachweis der Milchsäure (H. Wohnlich) 452

Fluorometrische Bestimmung von Äpfelsäure (J. P. Hummel) 452

Colorimetrische Mikrobestimmung der Citronensäure (H. H. Taussky und E. Shorr; H. H. Taussky; A. R. Bernheim; C. C. Sherrman und H. B. Vickery) 453

Brenztraubensäure (J. H. L. Zwiers und E. C. Noyons; Cavallini; T. E. Friedemann und G. E. Haugen; U. Tsao und Sh. Brown; T. E. Friedemann und G. E. Haugen) 454

Quantitative Bestimmung der p-Oxyphenylbrenztraubensäure im Harn (E. Wegner) 454

Bestimmung mehrfach ungesättigter Fettsäuren im Blut (P. W. O'Connell und B. F. Daubert; P. L. Kirk, Page und D. D. van Slyke; Front und Daubert) 455

Schnelle Methoden zur Bestimmung von Fett im Stuhl (J. H. van der Kamer, H. ten Bokkel und H. A. Weyers; Muller) 455

Bestimmung der Zuckerarten in biologischem Material (M. Plumel; H. H. van der Zoo de Jong; J. T. Park und M. J. Johnsohn; P. Castaigne; D. A. Hall; G. A. D. Hastewood und T. A. Strokman; B. Mendel und P. L. Hoggland; B. Mendel und M. Bauch) 456

Wirkung der Glucosevergärung auf die Mannitbestimmung durch Perjodattitration (A. B. Kendrick, W. P. Swisher und R. A. Forrest; W. W. Smith, N. Finkelstein und H. W. Smith) 459

Seite
Bestimmung von Pentosen in freier und gebundener Form (Z. Dische) . 459
Ultramikromethoden zur Bestimmung von Reststickstoff und Harnstoff (F. Rappaport und F. Eichhorn) 460
Bestimmung des Harnstoffs im Blut (La Rosa) 461
Einfache jodometrische Bestimmung des Harnstoffs im Urin (Sandor Dán (Dickman) und M. Braun) 461
Titrimetrische Methode zur Harnstoff- und Citrullinbestimmung (V. N. Orechovic und A. A. Tustanovskij) 462
Bestimmung von Salicylat im Serum (A. L. Tarnoky und V. A. L. Brews; P. B. Camponovo) 462
p-Aminosalicylsäure und m-Aminophenol (A. L. Tárnoky und V. A. L. Brews; M. Pesez; G. Thomas, P. Roland und A. van den Bulcke; Oberwerger, Seymor und Simmonite; Simmonite; E. J. Short) . . . 463
Penicillin (J. Philippe und E. Saïas; H. Pénau, E. Saïas, N. de Chezelles und D. Benoist; T. Canbäck, J. Ehrlen, K. Ilver, F. Reimers und S. Wester; D. J. Hiscox; J. E. Page und F. A. Robinson; E. A. Garlock jr. und D. C. Grove; H. Pénau, G. Hagemann, G. G. Leclere und R. Viennet; W. H. C. Shaw) 465
Streptomycin (W. Eisenman und C. E. Bricker; J. R. Schenck und M. A. Spielman; G. E. Boxer, V. C. Jelinek und P. M. Leghorn) 467
Aureomycin (J. C. Seed und C. E. Wilson; A. Saltzman) 468
Ascorbinsäurebestimmung im Blut (W. Daubenmerkl) 469

Aus der Abteilung Physiologie und Pharmakologie des Robert-Koch-Institutes für Hygiene und Infektionskrankheiten Berlin-Dahlem.

Untersuchungen zur Bestimmung von Methionin.

I. Eine Mikromethode zur Bestimmung von Methionin, Cystin, Schwefelwasserstoff- und Schwefligsäureschwefel in Proteinen und proteinhaltigen Lebensmitteln.

Von

Josef Schormüller und Hildegard Ballschmieter.

(Eingegangen am 17. August 1950.)

Seit der Entdeckung des Methionins in Caseinhydrolysaten durch Mueller[1] und seit seiner Konstitutionsaufklärung als α-Amino-γ-methylthiobuttersäure: $CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$ durch Barger und Coyne[2] rückte diese essentielle Aminosäure immer mehr in das Blickfeld der Eiweißphysiologie. Wesentlich hierfür war vor allem die Erkenntnis, daß nach Jackson und Block[3] dl-Methionin gleich l-Cystin für das Wachstum von Ratten notwendig ist und daß Cystin vollständig durch Methionin ersetzt werden kann, während umgekehrt Cystin nur $^1/_6$ des benötigten Methionins zu vertreten vermag. Die physiologische Bedeutung des Methionins beruht nach unseren heutigen Kenntnissen vor allem auf der Förderung des Körper- und Haarwachstums, der Verhinderung des Eiweißzerfalls nach Verbrennungen und der Lieferung von Methylgruppen für die Synthese von Kreatin und Cholin. Darüber hinaus entfaltet Methionin Leberschutzwirkung und hat Anteil am Aufbau der Globine. Dementsprechend treten bei mangelhafter Versorgung mit dieser Aminosäure Leberverfettung, Lecithinschwund und Anämie auf[4]. Die für die physiologische Wirkung des Methionins wesentlichen Gruppen sind die CH_3- und die SH-Gruppe. Bei den Prozessen der Methylübertragung geht Methionin unter Verlust der CH_3-Gruppe und unter Zwischenbildung von Homocystein in das Thiolacton folgender Konstitution über,

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot CO \\ \quad\quad\quad\

Eiweißstoffen sowie daraus hergestellten Präparaten und Hydrolysaten. Derartige Fragen haben recht eingehende Bearbeitung auf Grund physiologischer Versuchsführungen erfahren, ohne daß genügendes, auf breiter Basis gewonnenes analytisches Material zur Verfügung steht, das derartige Befunde von der chemischen Seite her zu unterbauen gestattet. Dieser Mangel liegt nicht zuletzt in der Schwierigkeit der Analytik begründet. Das Vorliegen von methoxylhaltigen Substanzen neben Methionin, der oft nur schwer zuzuordnende Schwefelgehalt, als Grundlage vieler Schwefelbilanzen benutzt und der hohe, durch Huminbildung störende Kohlenhydratgehalt in Lebensmitteln und anderen organischen Substanzen komplizierter Zusammensetzung stellen die Bestimmung von Methionin und Cystin sowie darauf aufgebaute Schwefelbilanzen vor große Schwierigkeiten.

Wir haben deshalb in den folgenden Untersuchungen eine, auch für Gesamtlebensmittel brauchbare Mikro-Methioninbestimmung entwickelt, bei der neben Methionin gleichzeitig Cystin sowie Schwefelwasserstoff- und Schwefligsäureschwefel in proteinhaltigen Substanzen erfaßt werden. Dieses Verfahren wurde unter Berücksichtigung der Aufstellung von Schwefelbilanzen bei der Untersuchung zahlreicher Lebensmittel erprobt.

In der vorliegenden Arbeit soll zunächst über die entwickelte Mikromethode berichtet werden.

Wenn wir von der Bestimmung des Methionins, die auf der Entmethylierung mit Jodwasserstoffsäure beruht und die Grundlage zu dem von uns entwickelten Verfahren lieferte, zunächst absehen, so stehen zur Bestimmung des Methionins folgende Wege offen:

1. Die gravimetrische Fällung als Mercaptid oder die Oxydation zu Sulfat ([5–7]);
2. Die colorimetrische Bestimmung ([6, 8–16]);
3. Die chromatographische Abtrennung und die Papierchromatographie ([17, 18–30]);
4. Neutralisationsanalyse ([31]);
5. Die Elektrodialyse und Ionophorese ([32, 33]);
6. Mikrobiologische Verfahren ([14, 34–40]).

Neben den angeführten Verfahren hat sich vor allem eine Methode durchgesetzt, die auf der Entmethylierung des Methionins mit Jodwasserstoffsäure beruht.

Baernstein[41] teilte 1932 ein Verfahren mit, bei dem in Anlehnung an frühere Arbeiten ([42, 43, 44]) die Thiomethylgruppe des Methionins mit 57%iger Jodwasserstoffsäure abgespalten und das entstandene, flüchtige Methyljodid volumetrisch oder gravimetrisch bestimmt wird (vgl. auch Baernstein[45], Vieböck und Clark[46], Lefèvre[47]). Fehlerquellen, die sich dann bemerkbar machen, wenn Methionin in großem Überschuß

vorliegt (SMITH und WANG[48]) wurden durch Einführung von Korrekturfaktoren zu eliminieren versucht (vgl. BAILEY[49]).

Ein wesentlicher Vorteil dieses Entmethylierungsverfahrens liegt darin, daß der bei Proteinhydrolysen sonst oft empfindlich störende Einfluß von Huminstoffen bei der Jodwasserstoffhydrolyse kaum zu befürchten ist, da nach Angaben von BAERNSTEIN und nach eigenen Befunden die Huminbildung nicht auftritt oder so gering ist, daß sie keine Methionin- oder Cystinverluste verursacht (LUGG[7], ZITTLE[50], vgl. auch [3, 45]).

KUHN[51] (vgl. auch GONNARD[52]) hat das Verfahren von BAERNSTEIN zu einer Mikromethode entwickelt, bei der gegenüber dem Makroverfahren im wesentlichen lediglich die gleichzeitig durchgeführte Cystinbestimmung modifiziert wurde, indem das Cystin nach sorgfältigem Vertreiben etwa vorhandenen Phosphoniumjodids oder Phosphorwasserstoffs in 70%iger Essigsäure jodometrisch titriert wird.

Die von BAERNSTEIN benutzte jodometrische Titration wendet auch LAVINE[53] bei der Perhalogenid-Methode an, die darauf beruht, daß Methionin Perhalogenide zu bilden vermag, die im Gegensatz zu den meisten anderen Thioäthern farblos und wasserlöslich sind und jodometrisch bestimmt werden können. Bei Anwesenheit von Homocystin oder Tryptophan sind Änderungen notwendig[35, 54, 55].

In der Folgezeit teilte BAERNSTEIN[56] weiterhin eine Verbesserung seines Verfahrens mit, wobei die Eigenschaft des Methionins ausgenutzt wird, nach Abspaltung der Methylgruppe an der Restverbindung infolge der γ-Stellung des Schwefelatoms in saurer Lösung einen Thiolactonring zu bilden (vgl. [57]). Nach oxydativer Entfernung des Cysteins durch Jodlösung unter gleichzeitiger Bestimmung dieser Aminosäure nach OKUDA wird der erwähnte Thiolactonring mit Natriumtetrathionat in ammoniakalischer Lösung oxydativ geöffnet. Die Menge des hierbei gebildeten Natriumthiosulfats stellt ein Maß für das vorhandene Methionin dar. Gleichzeitig können Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff, die im Laufe der Analyse auch aus anderen anwesenden schwefelhaltigen Verbindungen entstehen, getrennt absorbiert und jodometrisch erfaßt werden. Diese Bestimmung des Methionins über den Thiolactonring gilt als besonders spezifisch[58, 59]. Sie vermeidet die schon früher von BAERNSTEIN erkannte Fehlerquelle, derzufolge auch andere, abspaltbare Methylgruppen enthaltende Begleitsubstanzen Methyljodid zu liefern und damit zu hohe Methioninwerte vorzutäuschen vermögen. Als Nachteil der Methioninbestimmung im Hydrolysat kann geltend gemacht werden, daß nicht nur die Aminosäure selbst, sondern auch verschiedene Derivate, wie Sulfoniumverbindungen, miterfaßt werden. In dieser Hinsicht ist die Anwendung des Verfahrens begrenzt und durch andere der erwähnten Methioninbestimmungsmöglichkeiten zu ergänzen. Zahlreiche Modifi-

kationen späterer Arbeiten bringen im wesentlichen apparative, maßanalytische oder absorptionstechnische Vorschläge[7, 48, 50, 58, 60] oder versuchen, die Bildung geringer Mengen Methylmercaptan, wie sie durch Einwirkung der Jodwasserstoffsäure aus Methionin und auch aus Sulfaten entstehen können (Kassell und Brand[61]) unter Berücksichtigung des Schwefelwasserstoffschwefels durch Einführung von Korrekturfaktoren auszuschalten[48, 49, 59, 62].

Versuchsteil.

Zu den im folgenden beschriebenen Untersuchungen ist zu bemerken, daß alle Versuchsangaben sich auf wasserfreie Trockensubstanz beziehen. In der Spalte der Methioninwerte bedeutet: M = Methionin, bestimmt über flüchtiges Methyljodid in der Vorlage; H = Methionin, bestimmt über Homocystein im Hydrolysat.

Als Ausgangspunkt unserer Untersuchungen schien die von Baernstein beschriebene und im Prinzip oben eingehend geschilderte Methode besonders geeignet. Einmal schaltet die Jodwasserstoff-Hypophosphit-Behandlung eine, besonders bei kohlenhydratreichen Stoffen störende Huminbildung aus[63, 64], vermeidet so eine bei anderen Methoden geforderte, oft mit Verlusten verbundene Entfärbung bzw. Reduktion und läßt damit eine direkte Bestimmung des Methionins und Cystins in eiweißhaltigen Substanzen zu. Außerdem ermöglicht die getrennte, nebeneinander in ein und demselben Hydrolysierungsvorgang verlaufende Bestimmung des flüchtigen Methyljodides und des Homocysteinlactons eine Kontrolle beider Methioninwerte[45] und liefert, wie später ausgeführt, einen Hinweis auf die Anwesenheit methoxylhaltiger Fremdsubstanzen in eiweißhaltigem Material.

In den ersten Versuchen wurde zunächst die erwähnte Makromethode Baernsteins lediglich dahingehend abgeändert, daß geringere Substanzmengen zur Einwaage gelangten, nämlich 20—30 mg gegenüber 300 bis 500 mg, wie sie das ursprüngliche Verfahren vorsieht, während Apparatur und Lösungsmittel- bzw. Titrationsflüssigkeitkonzentrationen unverändert blieben.

a) Die gravimetrische Bestimmung des Methionins über Silberjodid.

Zunächst wurde Methionin in reinen Aminosäurelösungen, reinen Proteinen und Gesamtlebensmitteln durch Abspaltung der Methylgruppe und gravimetrische Fällung des flüchtigen Methyljodids als Silberjodid bei einer Hydrolysendauer von 4 Std bestimmt. Die Trocknung des abgeschiedenen Silberjodids erfolgte im Pregl-Mikroblock (Regenerierungsblock) bei 120°.

Wie die Tab. 1 zeigt, wird nach diesem Verfahren Methionin aus Lösungen, die lediglich diese Aminosäure enthalten, zu 101,5% wiedergefunden, auch der in Casein ermittelte Methioninwert steht in guter

Übereinstimmung mit Angaben von BAERNSTEIN (vgl. auch [11]). Proben roher Sulfithefen und anderer Hefen jedoch lieferten einen unwahrscheinlich hohen, dem tatsächlichen Gehalt keineswegs entsprechenden Methioninbetrag, dessen Erörterung und Aufklärung der folgenden Arbeit vorbehalten bleiben soll.

Tabelle 1. *Gravimetrische Bestimmung von Methionin als Silberjodid.*

Material	Einwaage	N	Methionin	Methionin-N vom Gesamt-N
	mg	%	%	%
Methionin	3,602	9,40	101,50	101,40
Casein	20,370	13,46	3,15	2,20
Molkeneiweiß	18,253	12,85	3,82	2,80
Blutplasma	19,025	10,83	1,31	1,11
Rindermuskel	21,234	14,41	3,19	2,08
Rinderniere	23,200	12,52	2,97	2,23
Kartoffeleiweiß	19,237	6,14	2,41	3,75
Bäckerhefe	22,070	5,71	1,77	2,97
Sulfithefe	10,620	5,59	12,50	21,00
Trockenhefe	21,050	5,37	15,40	27,00
Sulfitmycel	15,010	8,26	4,78	5,45

b) Volumetrische Bestimmung des Methionins über Methyljodid und Homocystein nebeneinander.

Um diese extrem hohen, nicht durch den wahren Gehalt an Methionin erklärbaren Werte zu ergründen, wurde die oben im Prinzip geschilderte Modifikation der Methode, also die gleichzeitige Bestimmung des Methionins über Methyljodid und Homocystein in verschiedenen Proben durchgeführt. Daneben wurden im Gange dieses Verfahrens gleichzeitig Cystin und die bei der Hydrolyse des Proteins mit Jodwasserstoffsäure entstehenden Fraktionen des Schwefelwasserstoff- und Schwefeldioxydschwefels miterfaßt.

Nach Tab. 2 fallen die in Proben von Hefen und Mycelen ermittelten Methioninwerte je nach dem gewählten Verfahren sehr verschieden aus, ein Hinweis darauf, daß im Gesamtverband von Hefen sowie von Mycelen und, wie später mitgeteilte Befunde zeigen, auch in den meisten anderen Gesamtlebensmitteln sich Substanzen finden, die zusätzliche Mengen „flüchtigen Methyls" liefern, das bei der titrimetrischen Bestimmung des Methionins über Methyljodid in gleicher Weise wie bei dem oben mitgeteilten gravimetrischen Verfahren miterfaßt wird.

Aus Hefe isolierte Reineiweißfraktionen, reine Proteine wie Casein und reine Aminosäurelösungen zeigen diese störenden Einflüsse nicht, so daß in derartigen Fällen beide Verfahren befriedigend übereinstimmende Ergebnisse liefern.

Tabelle 2. *Vergleichende volumetrische Bestimmung von Methionin über Methyljodid (M) und Homocystein (H).*

Material	Einwaage	Methionin		Cystin	H_2S
		M	H		
	mg	%	%	%	%
Sulfithefe	21,630	1,76	1,19	0,91	0,22
Trockenhefe	25,734	4,47	1,13	0,86	0,09
Hefeflocken	20,746	3,76	1,10	0,71	0,04
Sulfitmycel	30,460	3,39	0,62	0,39	0,24
Reineiweiß aus Sulfithefe	19,850	1,00	1,13	0,48	0,16
Casein	30,631	2,74	2,73	0,48	0,03
Trypsin, kryst.	12,342	1,22	1,21	5,6	0,39
Methionin	3,602				
+ Cystin	6,071	94,00*	95,50*	95,00*	0,56**

* Berechnet in % der Einwaage.
** Berechnet auf Cystineinwaage.

Zur vollständigen Erfassung des Methionins muß eine Hydrolysendauer von 5 Std eingehalten werden. Eine Verkürzung der Jodwasserstoffsäure-Behandlung auf 3 Std führt, wie Tab. 3 zeigt, zu einem Methioninverlust von 2,4% (bestimmt über Methyljodid) bzw. von 12,4% (bestimmt über Homocystein).

Tabelle 3. *Methioninbestimmung bei 3stündiger Hydrolyse.*

Einwaage		Von der eingewogenen Menge wiedergefunden			
Methionin	Cystin	Methionin		Cystin	H_2S—S
		M	H		
mg	%	%	%	%	%
5,207	6,370	91,6	83,1	95,0	0,64*

* Berechnet auf Cystineinwaage.

Vorversuche zur Ausschaltung von Fehlerquellen.

Die bisher geschilderten Versuche hatten gezeigt, daß reine Methioninlösungen oder reine, von Fremdsubstanzen freie Proteine sowohl über Methyljodid wie über Homocystein gut übereinstimmende Werte liefern, während bei Gesamtlebensmitteln, z. B. bei Hefen, die neben dem Proteinanteil ein kompliziertes System verschiedener anderer Stoffgruppen in der Gesamtsubstanz bergen, die Bestimmung über das flüchtige Methyljodid zu ganz unbrauchbaren Werten führt. Bevor dieser, für die Analyse von Lebensmitteln wesentlichen Frage weiter nachgegangen wurde, war es zunächst notwendig, für die Ausarbeitung einer Mikromethode eine Reihe von Faktoren zur Ausschaltung von Fehlerquellen zu prüfen. Derartige Faktoren sind für die Makrobestimmung nach

Baernstein ohne wesentliche Bedeutung, bei der in Aussicht genommenen Mikrobestimmung können sie jedoch entscheidenden Einfluß ausüben, insbesondere auch bei der Ermittlung des Cystins.

Solche Fehlerquellen waren zu suchen:

1. im unkontrollierten Verlauf von Oxydationsvorgängen,

2. in ungleichmäßiger oder ungenügender Einstellung der Temperatur, wie sie zur Öffnung des Thiolactonringes notwendig ist,

3. in einer möglichen Mitbestimmung unzersetzter Hypophosphitreste und

4. in der Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus Thiolverbindungen, besonders aus S-S- und SH-haltigen Verbindungen, die in diesem Falle weniger stabil sind als Substanzen mit thioesterartig gebundenem Schwefel.

Um die genannten Fehlerquellen auszuschalten, wurden folgende Gesichtspunkte berücksichtigt:

1. Die störende Einwirkung des Luftsauerstoffes, also die Oxydation von Cystein zu Cystin bzw. von Homocystein zu Homocystin wurde durch Arbeiten in Stickstoffatmosphäre ausgeschaltet.

2. Die Mikrobestimmung wurde gegenüber dem Makroverfahren dahingehend abgeändert, daß die Thiolactonspaltung bei 35—40° erfolgte und die anschließende Titration des Methionins bei 15°, die des Cystins bei 0° ausgeführt wurde.

Die unter Stickstoff zugesetzte Bijodatlösung muß bei der Cystinbestimmung und bei der wie üblich durchgeführten Schwefelwasserstoffbestimmung ungefähr das doppelte der im Versuch benötigten Menge betragen. Die Rücktitration mit Natriumthiosulfat hat bei der Cystinbestimmung infolge des trägen Reaktionsablaufes in verdünnter Lösung langsam zu erfolgen. Bei der unter Stickstoff durchgeführten Oxydation des Homocysteins ist ein Überschuß an Bijodatlösung möglichst zu vermeiden. Überschußmengen von 0,02—0,05 ml sind ohne Einfluß und können mit Thiosulfat noch zurückgenommen werden, bei größeren Mengen Bijodat macht sich eine schnell eintretende Oxydation der Jod-Ionen störend bemerkbar und liefert dann zu niedrige Werte.

3. Nach Kuhn verursacht die unvollständige Hypophosphit-Zersetzung merkliche Fehler, die durch Titration in Essigsäure nach entsprechender Vorbehandlung ausgeschaltet werden können. Diese Behandlung kann umgangen werden, wenn man sich die Angaben von Zittle[50] zunutze macht, wonach bei niedriger Temperatur noch vorhandene Mengen unzersetzten Hypophosphits nicht mit Bijodat reagieren. Eine Nachprüfung bestätigte, wie Tab. 4 zeigt, diese Mitteilung. Der Bijodatverbrauch erreicht bei einer Titrationstemperatur von 20° merkliche Werte, während er bei 0° auch bei größeren Hypophosphitmengen vernachlässigt werden kann.

Tabelle 4. *Der Einfluß verschiedener Kaliumhypophosphitmengen auf den Verbrauch an Kaliumbijodat.*

Titrations-temperatur	Zugesetztes KH_2PO_2	Verbrauch 0,004n $KH(JO_3)_2$-Lösung*
°C	mg	ccm
20	0	—
	5	0,06
	15	0,13
	35	0,48
0	0	—
	5	0,04
	15	0,03
	35	0,01

* Durch Abzug des Blindwertes korrigiert.

Bei Durchführung der Analyse mit den vorgesehenen, zu Beginn der Hydrolyse zugegebenen Hypophosphitmengen tritt anschließend eine vollkommene Zersetzung des Hypophosphits ein. Für Substanzen, die neben dem Proteinanteil noch reichliche Mengen anderer reduzierbarer Stoffe enthalten, wie z. B. für Mycele, ist in vereinzelten Fällen eine nochmalige Zugabe von Hypophosphit zur vollständigen Reduktion notwendig. In diesen Fällen kann die Zerstörung des Hypophosphits oft unvollständig bleiben, ein Umstand, der die oben geschilderte Titration bei 0° als Sicherheitsmaßnahme erfordert.

Auf Grund der entwickelten Gesichtspunkte wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das eine zuverlässige und genaue Bestimmung von Methionin, Cystin, Schwefelwasserstoff- und Schwefeldioxydschwefel in kleinen Substanzmengen bei Proteinen und bei proteinhaltigen Lebensmitteln gestattet.

Arbeitsvorschrift zur Durchführung der Mikromethode.

Das im lufttrockenen Zustand in der Kugelmühle staubfein gemahlene Untersuchungsmaterial wurde zur Entfernung von Fett, Alkohol, Äther und anderen störenden Stoffen 24 Std im Mikro-Extraktionsapparat mit Petroläther extrahiert und im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd bei 60° getrocknet. Andere Extraktionsmittel wie Alkohol, Äther oder Aceton sind zu vermeiden, da sie Fehler bei der Bestimmung des Methionins über Methyljodid verursachen (Baernstein[56]; Bailey[49]).

50 mg der so vorbehandelten Substanz werden mit 2 ml Jodwasserstoffsäure (d = 1,7) nach Zugabe von 35 mg Kaliumhypophosphit unter langsamem Durchleiten von Stickstoff 5 Std zum Sieden erhitzt, wobei das Reaktionsgefäß mit dem auf 50—60° gehaltenen Kühler und mit den Absorptionsgefäßen verbunden war. Als Absorptionsflüssigkeiten dienten:

1. 2,0 ml 20%ige Cadmiumchloridlösung zur Absorption von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure,

2. 4 ml gesättigte Quecksilberchloridlösung zur Entfernung von Phosphorwasserstoff,

3. und 4. je 4 ml Eisessig + 10% Kaliumacetat + 4 Tropfen Brom (= etwa 0,2 ml) zur Aufnahme des gebildeten flüchtigen Methyljodides.

Die von BAERNSTEIN[56] angegebene Apparatur erfuhr einige Abänderungen. Die runde Form des Hydrolysierkolbens wurde durch eine ovale ersetzt, sie gewährleistet bei den geringen Flüssigkeitsmengen ein gleichmäßigeres und besseres Sieden. Das seitlich angesetzte Stickstoff-Einleitungsrohr wurde durch einen Zwischenschliff unterteilt. Der unter einem Winkel von 30° am Kolben angeschmolzene Rohrteil (150/10 mm) diente zu einem etwa notwendigen weiteren Zusatz von Kaliumhypophosphit, außerdem bewirkte er eine gute Kondensation der Dämpfe, die beim ungleichmäßigen Sieden zurückgedrängt werden. Der zweite Rohrteil (100/5 mm), durch Schliff mit dem am Kolben angeschmolzenen Rohr verbunden, stellt die Verbindung zur Stickstoff-Vorratsflasche her. Kühler und erstes Absorptionsgefäß waren durch einen Schliffansatz verbunden, der zur Vermeidung von Verlusten bei starkem Stoßen nach beiden Seiten haubenförmig ausgebogen war.

Zur Titration unter Stickstoffatmosphäre wurde der Titrationskolben mit einem Schliffaufsatz verbunden. Dieser Aufsatz trug in der Mitte eine mit Schliff aufgesetzte Mikrobürette (2 ml), deren Spitze fein ausgezogen war und bis zur Mitte des Titrationskolbens reichte, an der einen Seite ein durch Hahn absperrbares Verbindungsrohr zum Vakuum und an der anderen Seite einen, ebenfalls durch Hahn absperrbaren Tropftrichter von 5 ml Fassungsraum. Dieser Trichter war durch ein englumiges Einleitungsrohr bis zum Boden des Titrationsgefäßes verlängert und konnte durch einen Schliffrohransatz mit dem Stickstoff-Vorratsgefäß verbunden werden.

Alle Schliffverbindungen waren durch Spiralen gesichert, die Absorptionsgefäße durch Glas an Glas gesetzte Brücken mit Schlauchstückchen verbunden.

Zu Beginn der Analyse wird 5 min lang Stickstoff durch das Reaktionsgemisch geleitet, dann der Stickstoffstrom abgestellt und der Kolbeninhalt mit einer Mikroflamme erhitzt. Sobald ruhiges Sieden eingetreten und das zuerst gebildete Jod durch Hypophosphit vollständig reduziert ist, wird wieder Stickstoff eingeleitet. Nach 5stündigem Kochen, wobei fortgesetzt Stickstoff durchgeleitet wird, läßt man das Hydrolysat im Stickstoffstrom erkalten, kocht nach Zusatz von 5 mg Kaliumhypophosphit (= 1—2 Kryställchen) jodfrei, engt auf 0,5 ml ein, versetzt sofort mit 9 ml 4%iger Salzsäure, die vorher mit Stickstoff gesättigt war und führt in einen Rundkolben von 50 ml Inhalt über. Dann wird kurz am Wasserstrahlvakuum entlüftet und unter Stickstoff 5 min auf Eis gekühlt. Nach Zugabe von überschüssiger 0,004 n Kaliumbijodatlösung wird durch Titration mit 0,004 n Natriumthiosulfatlösung bei 0° das Cystin bestimmt.

Anschließend gibt man 2,0 ml frisch dargestellte „Tetrathionatlösung"* zu, entlüftet den Kolben 1 min am Wasserstrahlvakuum, leitet Stickstoff ein und gibt gleichzeitig aus einem mit Zuführungsrohr, Hahn und Mikrobürette versehenen Schliffaufsatz 2 ml konzentriertes Ammoniak bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein zu. Dann läßt man 15 min unter Stickstoff im Wasserbad bei 40—45° stehen, kühlt 5 min auf Eis, setzt 5 ml 15%ige Salzsäure bis zur sauren Reaktion zu, entlüftet kurz am Wasserstrahlvakuum und titriert unter Stickstoff mit 0,004 n Bijodatlösung.

* Die Tetrathionatlösung muß vor jedem Gebrauch *frisch* hergestellt werden: 1 ml 0,1 n Kaliumbijodatlösung und 1 ml Natriumthiosulfatlösung werden in einem Reagensglas gemischt und nach Ansäuern und Zugabe eines Kaliumjodidkryställchens mit den entsprechenden 0,004 n-Lösungen und mit Stärke als Indikator auf ganz schwache Blaufärbung eingestellt.

1 ml 0,004 n Bijodat-Lösung entspricht 0,5968 mg Methionin.

Der Inhalt des Absorptionsgefäßes (1) wird sorgfältig in ein Kölbchen übergeführt, mit 2 ml 0,004 n Kaliumbijodatlösung versetzt und nach 5 min mit 0,004 n Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Das Ergebnis (H_2S- + SO_2-Schwefel) wird auf H_2S-Schwefel berechnet.

1 ml 0,004 n Bijodat-Lösung entspricht 0,064 mg H_2S-Schwefel.

Der Inhalt der Absorptionsgefäße (3) und (4) wird quantitativ in ein Kölbchen gebracht, das 2,0 ml Natriumacetatlösung enthält, anschließend mit einigen Tropfen Ameisensäure das Brom reduziert und dann mit 0,004 n Natriumthiosulfatlösung titriert.

1 ml 0,004 n Thiosulfat-Lösung entspricht 0,0995 mg Methionin.

In gleicher Weise werden Blindbestimmungen durchgeführt und bei Berechnung der Analysen berücksichtigt.

Tabelle 5. *Bestimmungen nach der entwickelten Mikromethode in reinen Lösungen von Cystin und Methionin.*

Einwaage		gefundene Mengen			gefunden von der Einwaage			
Methionin + Cystin		Methionin		Cystin	Methionin		Cystin	H_2S-S*
mg	mg	M mg	H mg	mg	M %	H %	%	%
1,120 + 2,185		1,090	1,051	2,059	97,3	93,8	94,2	1,49
2,180 + 1,860		2,158	1,945	1,737	99,0	89,2	93,4	1,03
1,545 + 5,020		1,443	1,441	4,810	93,4	93,3	95,8	1,22

* Berechnet auf Cystineinwaage.

Tab. 5 bringt Ergebnisse einiger Versuche an Lösungen, die reines Methionin** und Cystin enthielten.

Im Verlauf dieser Untersuchungen wurde auch die Frage geprüft, ob bei der von uns entwickelten Methode eine Absorption der Aminosäuren durch Huminstoffe eintritt, die bei der üblichen Hydrolyse mit anderen Mineralsäuren, vor allem bei kohlenhydratreichen Substanzen, die Bestimmung empfindlich zu stören vermag. Bei der Jodwasserstoffsäure-Hydrolyse bilden sich Huminstoffe in nur sehr geringer Menge als schwarzbraun gefärbter Rückstand. Wie Tab. 6 zeigt, wird derartigen huminhaltigen Hydrolysaten zugefügtes Methionin zu 99% wiedergefunden, ein Beweis dafür, daß solche Rückstände Methionin in analytisch erfaßbaren Mengen nicht absorbieren.

Vergleich der Mikromethode mit anderen, auf demselben Prinzip beruhenden Verfahren.

Zur Prüfung der Leistungsfähigkeit unserer Methode wurde sie verglichen:

a) mit der Mikromethode von Kuhn, b) mit der modifizierten Makromethode von Baernstein.

** Für die Überlassung von Methionin sind wir der Firma Knoll-Ludwigshafen zu Dank verpflichtet.

Tabelle 6. *Wiedergefundene Mengen zu huminhaltigen Hydrolysaten zugegebenen Methionins.*

Material	Einwaage	Methioningehalt der Substanz M		Methioningehalt der Substanz H		zugesetztes Methionin		gefundene Werte für Methioningehalt der Substanz + zugesetztes Methionin M			H		
										wiedergefunden			wiedergefunden
	mg	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	%	mg	%	%
Hydrolysat . . . . . a)	23,01	1,325	5,75	0,089	0,39								
aus Mycel . . . . . b)	23,982	1,325	5,52	0,089	0,37	0,972	4,05	2,303	9,60	100,3	1,050	4,38	99,0
Hydrolysat . . . . . a)	23,31	0,546	2,34	0,107	0,46								
aus Trockenhefe . . . . . b)	24,280	0,546	2,25	0,107	0,44	0,970	3,99	1,512	6,23	99,7	1,064	4,36	98,8

a) Hydrolyse ohne Methioninzusatz; b) Hydrolyse mit Methioninzusatz.

Tabelle 7. *Vergleich der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werte.*

Material	Mikromethode nach KUHN			Makromethode nach BAERNSTEIN				Eigene Methode			
	Methionin	Cystin	H_2S—S	Methionin		Cystin	H_2S—S	Methionin		Cystin	H_2S—S
				M	H			M	H		
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Casein	2,75	0,31	0,14	2,76	2,72	0,31	0,11	2,72	2,69	0,26	0,14
Blutplasma . .	0,83	1,98	0,14	0,95	0,68	1,92	0,12	0,98	0,61	2,09	0,14
Molkeneiweiß .	2,40	0,79	0,04	2,30	1,97	1,11	0,03	2,38	1,89	1,20	0,03
Kefirpilze . . .	2,61	0,52	0,03	2,77	0,99	0,57	0,05	2,73	0,96	0,60	0,04
Trockenhefe .	2,32	0,34	0,06	2,38	0,61	0,66	0,03	2,32	0,48	0,74	0,03
Molke-Mycel . .	5,77	0,52	0,10	5,73	0,42	0,42	0,07	5,76	0,43	0,35	0,08

Als Testsubstanzen dienten folgende Proben:

1. Isolierte Proteine: a) Casein, b) Molkeneiweiß, c) Blutplasma,
2. Gesamtlebensmittel: a) Trockenhefe, b) Kefir-Pilze, c) Molke-Mycel.

Die Auswahl der Testsubstanzen unter Miteinbeziehung der Gesamtlebensmittel erfolgte im Hinblick auf die Entscheidung der Frage, wieweit die neue Methode geeignet ist, die schwefelhaltigen Aminosäuren, insonderheit das Methionin, nicht nur in Hydrolysaten reiner Proteine sondern auch in solchen kompliziert zusammengesetzten Materials, wie es die meisten Lebensmittel sind, zu erfassen.

Aus dem Vergleich der überprüften Verfahren folgt auf Grund der in Tab. 7 zusammengestellten Ergebnisse:

1. Die Mikromethode von Kuhn liefert gleich der über „flüchtiges Methyl" laufenden Makromethode von Baernstein wohl einwandfreie Ergebnisse für Methionin bei reinen Proteinen, versagt jedoch bei Stoffen, die neben Eiweiß noch andere, flüchtiges Methyljodid liefernde Substanzen enthalten.

2. Etwa entstehende Zersetzungsprodukte des Hypophosphits, die erfahrungsgemäß bei der Makromethode von Baernstein nicht stören, verursachen auch im Gange der entwickelten Mikromethode keine Fehler.

3. Die Methioninwerte unseres Verfahrens stimmen gut mit denen der Makrobestimmung nach Baernstein überein.

4. Die Cystinwerte nach Baernsteins Makro- und nach unserer Mikromethode stehen in guter Übereinstimmung, während sie in einigen Fällen von den nach Kuhn erhaltenen abweichen. Es wäre denkbar, daß in den ersterwähnten Verfahren ein Teil des im Verlauf der Säurehydrolyse gebildeten Thiolactons beim anschließenden Aufnehmen mit 4%iger Salzsäure eine geringe Rückbildung zu Homocystein erfährt, daß die anschließende oxydative Titration des Cysteins mittels Bijodatlösung diese Homocysteinmengen miterfaßt und so die Cystinwerte erhöht. Bei der in stark essigsaurem Medium durchgeführten Bestimmung nach Kuhn tritt diese Nebenreaktion nicht ein.

5. Die als Durchschnittswert aus 6 Proben errechnete Fehlerbreite der verschiedenen Verfahren betrug bei Methionin über Homocystein (H) für die von uns entwickelte Methode 0,029% gegenüber 0,039% der Makro-Baernstein-Methode. Bei Cystin betrug sie für die Makromethode von Baernstein 0,048%, für die beiden anderen, von Kuhn und uns angegebenen Verfahren jeweils 0,040%.

Die Ergebnisse zeigen, daß das von uns ausgearbeitete Verfahren mit gleicher Fehlerbreite arbeitet wie die beiden anderen, zum Vergleich herangezogenen Methoden. Wegen des Vorteils der Verwendung geringer Substanzmengen und der Einsparung von Reagenzien sowie wegen der Möglichkeit, Methionin im Hydrolysat genau und weitgehend unbeeinflußt von Fremdsubstanzen zu bestimmen, gleichzeitig Cystin, Schwefel-

wasserstoff und schweflige Säure zu ermitteln, erscheint das in einer Arbeitsvorschrift niedergelegte Verfahren für eine allgemeine Anwendung auf die Untersuchung von Proteinen, Gesamtlebensmitteln und anderen organischen Substanzen wohl geeignet.

Zusammenfassung.

Auf der Basis einer von Baernstein angegebenen Methode wurde ein Mikroverfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Methionin über Thiolacton und „flüchtiges Methyl", von Cystin sowie von Schwefelwasserstoff- und Sulfitschwefel entwickelt, das die Bestimmung dieser Fraktionen in Proteinen, Gesamtlebensmitteln und anderen organischen Substanzen gestattet. Ein Vergleich mit anderen Verfahren erwies die Zuverlässigkeit und Leistungsfähigkeit dieser Methode.

Literatur.

[1] Mueller, J. H.: J. of biol. Chem. **56**, 157 (1923). — [2] Barger, G., u. F. P. Coyne: Biochemic. J. **22**, 1417 (1928). — [3] Jackson, R. W., u. R. J. Block: J. of biol. Chem. **122**, 425 (1937). — [4] Vgl. Gonnard, M. P.: La méthionin en Biologie. Thése Doct. Méd., Paris 1947. — [5] Beach, E. T., u. T. M. Tague: J. of biol. Chem. **142**, 277 (1942). — [6] Kolb, J. J., u. G. Toennies: J. of biol. Chem. **131**, 401 (1939). — [7] Lugg, J. W. H.: Biochemic. J. **32**, 2114; 2123 (1938). — [8] McCarthy, T. E., u. M. X. Sullivan: J. of biol. Chem. **141**, 871 (1941). — [9] Dent, E. C., u. G. A. Rose: Biochemic. J. **44**, 5, 610 (1949). — [10] Csonka, F. A., H. Lichtenstein u. C. A. Denton: J. of biol. Chem. **156**, 571 (1944); Csonka F. A. u. C. A. Denton: J. of biol. Chem. **163**, 329 (1946). — [11] Hess, W. C., u. M. X. Sullivan: J. of biol. Chem. **117**, 423 (1936); **125**, 183 (1938); **151**, 635 (1943); **158**, 535 (1946); Horn, M. J., D. B. Jones u. A. E. Blum: J. of biol. Chem. **166**, 313 (1946). — [12] Marenzi, A. D.: An. farm. y bioq. **18**, 77 (1947); ref. nach Chem. Abstr. **43**, 2263 (1949). — [13] Jones, D. B., u. C. E. F. Gersdorff: J. of biol. Chem. **122**, 745 (1937). — [14] Belton, E., u. C. A. Hoover: J. of biol. Chem. **175**, 377 (1948). — [15] Sofin, L. H., u. H. Rosenbaum: J. of biol. Chem. **147**, 557 (1942). — [16] Tsuchiya, J.: J. Agr. Chem. Soc. Jap. Bull. **17**, 48 (1941). — [17] Virtanen, A. J.: Hoppe-Seylers Z. **266**, 193 (1940). — [18] Virtanen, A. J., u. N. Rautanen: Biochemic. J. **41**, 101 (1947). — [19] Sobel, A. E., A. Hirschmann u. L. Berman: J. of biol. Chem. **161**, 99 (1945). — [20] Wieland, Th.: Fortschr. chem. Forsch. **1**, 211 (1949). — [21] Turba, F.: Naturwiss. **35**, 123 (1948). — [22] Zeile, K., u. M. Oetzel: Hoppe-Seylers Z. **284**, 6 (1949). — [23] Zeile, K.: Naturwiss. **33**, 252 (1946). — [24] Kruckenberg, W.: Hoppe-Seylers Z. **284**, 19 (1949). — [25] Gordon, A. H., u. A. J. P. Martin: Biochemic. J. **36**, 21 (1942); **37**, 79 (1943). — [26] Tristam, G. R.: Biochemic. J. **40**, 721 (1946). — [27] Martin, A. J. P., u. R. L. M. Synge: J. of biol. Chem. **123**, 729 (1938). — [28] Stein, W. H., u. St. Moore: J. of biol. Chem. **176**, 337 (1949). — [29] Dent, C. E.: Biochemic. J. **41**, 240, 314 (1947). — [30] Chargaff, E., C. Levine u. Ch. Green: J. of biol. Chem. **175**, 67 (1948). — [31] Toennies, G., u. J. J. Kolb: J. of biol. Chem. **126**, 367 (1938). — [32] Edman, P. u. G. Ågren: Arch. Biochem. **13**, 283 (1947). — [33] Consden, R., u. R. L. M. Synge: Biochemic. J. **41**, 596 (1947). — [34] Stockes, J. L., M. Gunness, J. M. Dwyer u. M. C. Caswell: J. of biol. Chem. **160**, 35 (1945). — [35] Dunn, M. S., M. N. Cannien. S. Shankman u. L. B. Rodeland: J. of biol. Chem. **163**, 577 (1946); Arch. Biochem. **18**, 195 (1948); **22**, 374 (1949). — [36] Henderson, L. M., E. E. Snell u. W. L. Brickson: J. of biol. Chem. **172**, 15, 31 (1948). — [37] Kemmern, A. R., u. R. Acosta:

J. Nutrit. **38**, 527 (1949); Lyman, C. M., O. Moseley, B. Butler, S. Wood u. F. Hale: J. of biol. Chem. **166**, 161 (1946). — [38] Lavkow, B. S. R.: Arch. Biochem. **22**, 354 (1949). — [39] Massieu, G. H., J. Guzmán, R. Cravioto u. J. Calvo: J. Nutrit. **38**, 293 (1949). — [40] Smith, E. L., u. R. D. Greene: J. of biol. Chem. **164**, 159 (1946); **167**, 833 (1947). — [41] Baernstein, H. D.: J. of biol. Chem. **97**, 663 (1932). — [42] Burn, J. H.: Biochemic. J. **154**, 8 (1914). — [43] Polak, J., u. A. Spitzer: Mh. Chem. **43**, 113 (1922). — [44] Kirpal, A., u. T. Buhn: Mh. Chem. **36**, 853 (1915). — [45] Baernstein, H. D.: J. of biol. Chem. **106**, 451 (1934). — [46] Clark, H. T.: J. Assoc. agric. Chem. **15**, 136 (1932). — [47] Lefèvre, C., u. P. Desgrez: J. Pharmacie IX. s. **1**, 345 (1940). — [48] Smith, A. M., u. T. Wang: Biochemic. J. **35**, 404 (1941). [49] Bailey, K.: Biochemic. J. **31**, 1396; 1406 (1937). — [50] Zittle, C. A., u. R. A. O'Dell: J. of biol. Chem. **141**, 239 (1941). — [51] Kuhn, R., T. Birkofer u. F. W. Quackenbusch: Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 402 (1939). — [52] Gonnard, M. P.: Bull. Soc. Biol. **25**, 421 (1943). — [53] Lavine, T. E.: J. of biol. Chem. **109**, 141 (1935). — [54] Lavine, T. E.: J. of biol. Chem. **151**, 281 (1943). — [55] Albanese, A. A., J. E. Frankstone u. V. Irby: J. of biol. Chem. **156**, 293 (1947). — [56] Baernstein, H. D.: J. of biol. Chem. **115**, 25, 33 (1936). — [57] Riegel, B., u. V. du Vigneaud: J. of biol. Chem. **112**, 149 (1935). — [58] Slotter, K. H., u. W. Forster: Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1082 (1938). — du Vigneaud, V., O. C. Miller u. C. J. Wood: J. of biol. Chem. **131**, 631 (1939). — [60] Plimmer, R. H. A., u. J. Lowndes: Biochemic. J. **31**, 1751 (1937); Plimmer, R. H. A., u. J. H. T. Lawton: Biochemic. J. **33**, 530 (1939). — [61] Kassell, B., u. E. Brand: J. of biol. Chem. **125**, 145, 435 (1938). — [62] Borek, E., u. H. Waelsch: J. of biol. Chem. **141**, 99 (1941). — [63] Holland, B. R.: Div. biol. Chem. New York, Meeting Amer. Chem. Soc., Sept. 1944. — [64] Kossel, A., u. F. Kutscher: Hoppe-Seylers Z. **31**, 165 (1900).

Professor Dr. J. Schormüller, Berlin-Dahlem, Unter den Eichen 82/84.

Aus der Abteilung Physiologie und Pharmakologie des Robert-Koch-Institutes für Hygiene und Infektionskrankheiten Berlin-Dahlem.

Untersuchungen zur Bestimmung von Methionin.

II. Der Einfluß störender Fremdsubstanzen auf die Methioninbestimmung in Lebensmitteln.

Von

Josef Schormüller und Hildegard Ballschmieter.

(Eingegangen am 17. August 1950.)

Nach Angaben der Literatur und nach eigenen Befunden früherer Untersuchungen* hatte sich gezeigt, daß bei der Ermittlung des Methioningehaltes in Proteinträgern, die neben dem Eiweißanteil noch beträchtliche Mengen anderer Substanzen enthalten, in vielen Fällen der über das flüchtige Methyljodid ermittelte Methioningehalt wesentlich höher (oft undiskutierbar hoch) gefunden wurde als bei der Bestimmung über den Thiolactonring.

---

* Vgl. die vorhergehende Mitteilung.

Die niedrigeren Werte der Thiolactonmethode können, wie Versuche der vorhergehenden Arbeit zeigten, nicht mit einer Absorption der Aminosäure durch bei der Hydrolyse auftretende, bei anderen Verfahren störende Huminstoffe geklärt werden. Der Umstand, daß bei reinen Proteinen die Bestimmung des Methionins über „flüchtiges Methyl" *und* über Thiolacton weitgehend übereinstimmende Werte liefert, weist vielmehr darauf hin, daß der über Methyljodid gefundene höhere Methioninwert in Gesamtlebensmitteln und anderen organischen Substanzen komplexer Natur auch von anderen alkoxylhaltigen Quellen, nicht nur von der Methylgruppe des Methionins herrühren kann.

Im Hinblick auf das in der früheren Arbeit gesetzte Ziel, Methionin nicht nur in Reinproteinen zu bestimmen, wie dies die Mehrzahl der Autoren bisher unternahm, sondern auch Proteinkonzentrate und Gesamtlebensmittel dieser Aminosäurebestimmung zugänglich zu machen und damit die Methioninbestimmung zu einer allgemein anwendbaren Analysenmethode zu gestalten, erschien es uns notwendig, die früher geforderte Ablehnung des Methyljodid-Verfahrens bei der Untersuchung kompliziert zusammengesetzter Stoffe näher zu begründen. Wir haben deshalb verschiedene, der Ernährung dienende Proteinträger in Hinsicht auf störende Begleitsubstanzen bzw. „Fremd-Methionin" liefernde Quellen überprüft, darüber hinaus außerdem eine Reihe derartiger Störsubstanzen oder Störkomplexe isoliert und auf ihren „Methionin"-Wert untersucht.

Derartige Analysen erfolgten unter den gleichen, früher beschriebenen Bedingungen, insbesondere wurden auch hier alle Proben im Mikroextraktor 24 Std mit Petroläther vorextrahiert.

Ausgangspunkt der Untersuchungen war die Beobachtung, daß verschiedene Sulfithefen (Wuchshefen) bei der Bestimmung über Methyljodid einen abnorm hohen, nicht diskutierbaren „Methionin"-Wert lieferten.

Wir hatten z. B. eine unreine, bräunlich gefärbte Wuchshefe (Sulfitablaugehefe) auf ihren Methioningehalt nach dem Methyljodidverfahren geprüft und den unwahrscheinlich hohen Wert von 16,30% „Methionin" gefunden, der nach abwechselnder 3tägiger Extraktion mit Äther, Petroläther und Alkohol lediglich auf 12,54% zurückging. Eine über 48 Std geführte Extraktion dieser Hefe mit Alkohol lieferte einen schwarzbraunen, harzigen Extraktionsrückstand, der einen „Methionin"-Gehalt von 21%, als Methyljodid bestimmt, ergab. Dieselbe Hefe wurde 4 Std bei Zimmertemperatur mehrmals mit Wasser geschüttelt, zentrifugiert, mit Wasser bis zum Farbloswerden des Waschwassers ausgewaschen und der Rückstand nach dem Trocknen mit Petroläther extrahiert. Eine derartig vorbehandelte Hefe hatte fast 40% des ursprünglich vorhandenen „Methionins" verloren. Und schließlich haben wir nach einem später

beschriebenen Verfahren aus der Rohhefe eine Reineiweißfraktion isoliert, die 1,13% Methionin, bestimmt im Hydrolysat über Homocystein und 1,10% Methionin, bestimmt über Methyljodid in der Vorlage, daneben 0,16% H_2S-S und 0,603% Gesamt-S (nach Carius) enthielt.

Diese Vorversuche zeigten, daß in der geprüften Hefe Substanzen vorhanden waren, die infolge ihres Alkoxylgehaltes ein Mehrfaches der Methyljodid-Mengen lieferten, wie sie dem zu erwartenden Methionin entsprachen, Substanzen, die auch nach sorgfältiger Extraktion mit Wasser oder mit organischen Solventien nur zum geringen Teil entfernbar sind und, wie die Untersuchung des alkoholischen Extraktes ergab, trotz Abwesenheit von Methionin beträchtliche Mengen dieser Aminosäure im Analysengang bei der Bestimmung des flüchtigen Methyls vorzutäuschen vermögen. Demgegenüber konnte in der Reineiweißfraktion ein normaler, bei der Ermittlung der Aminosäure nach beiden Verfahren gut übereinstimmender Methioningehalt gefunden werden.

Versuchsteil.

a) Die Bestimmung von Methionin, Cystin und Schwefelwasserstof-Schwefel erfolgte nach der in der vorhergehenden Arbeit entwickelten Methode.

b) Zur Bestimmung der Trockensubstanz wurden 50 mg der Proben 5 Std über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum bei 60° getrocknet.

c) Der Stickstoffgehalt wurde nach Kjeldahl ermittelt, indem etwa 10 mg Substanz mit Selengemisch und 1 ml Schwefelsäure verascht wurden. Nach Destillation in der Mikroapparatur von Parnas wurde mit 0,01 n Lösungen (Indikator nach Tashiro) titriert.

d) Die Bestimmung des Gesamtschwefels erfolgte im Mikro-Carius nach Pregl durch Aufschluß von 20—25 mg Substanz mit 15 mg Bariumchlorid und 0,8 ml konzentrierter Salpetersäure im Mikro-Bombenrohr bei 220—230° über 5 Std. Der Inhalt des zur Vermeidung von Verunreinigungen mit Glassplittern sorgfältig aufgeblasenen und abgeschmolzenen Rohres wurde in einer Quarzschale durch Eindampfen über einem elektrisch geheizten Dampfbad zur Abhaltung von aus Leuchtgas-Verbrennungsprodukten stammendem Schwefel von Salpetersäure befreit, das ausgefällte Bariumsulfat mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und durch einen Mikro-Neubauertiegel filtriert.

Sulfonal, reinst: 3,637 mg Subst., 7,415 mg $BaSO_4$.
Ber. S: 28,09%, Gef. S.: 28,00%.
Methionin, rein: 3,763 mg Subst., 5,865 mg $BaSO_4$.
Ber. S.: 21,50%, Gef. S.: 21,41%.
Casein, rein: 25,03 mg Subst., 1,68 mg $BaSO_4$.
Gef.S.: 0,92%.

e) Der Sulfatschwefel (anorganische Schwefel) wurde nach Diemair und Curtze[1] bestimmt: Etwa 3 g Substanz wurden mit 100 ml 5%iger Salzsäure 1 Std bei Zimmertemperatur digeriert, filtriert und der Rückstand chlorfrei gewaschen. Im Filtrat wurden mit 2 ml 5%iger Bariumchloridlösung die Sulfate gefällt.

Rapsschrot: 2,7539 g Subst., 0,0508 g $BaSO_4$.
Gef. Sulfat-S.: 0,253%.

Zur Untersuchung gelangten Substanzen:

a) Die in Lebensmitteln weitverbreitet vorkommen oder diesen bei der Verarbeitung zugesetzt werden:

1. Pektine
2. Gummi-Arten.
3. Agar-Agar,
4. Celluloseäther („Methylcellulosen"),
5. Trockenblut.

b) Die Zellbestandteile der Lebensmittel oder Lebensmittelzubereitungen darstellen:

1. Chitin,
2. Reineiweiß.
3. Schwerlösliche Zellbestandteile.
4. Lignine,
5. Hemicellulosen,
6. Humine,
7. Rohzellmembran.

a 1. *Pektine* sind als freie Pektine aufgebaut aus 1,4-glykosidisch verbundener Tetragalacturonsäure, deren Carboxylgruppen bis zu 70% mit Methylalkohol verestert sein können[2]. Aus den Ergebnissen der Tab. 1 ergibt sich, daß die verschiedenen untersuchten Pektinproben des Handels im Mittel 3,25% Methoxyl enthielten, was einem „Methionin"-Gehalt von 15,40% entspricht. Geringe Mengen an Cystin und Methionin (H) sind auf in technischen Produkten beigemengte Stickstoffsubstanzen zurückzuführen. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß in USA neuerdings aus genuinem Pektin durch Demethylierung niederveresterte Pektine hergestellt werden, die nur geringen Methoxylgehalt aufweisen[3] und dementsprechend als Störquellen der Methioninbestimmung geringer zu veranschlagen sind.

a 2. *Gummiarten.* Sie stehen entwicklungsmäßig zwischen den Hemicellulosen und den Pektinen und enthalten in der Hauptsache Pentosen (49% Araban) sowie Uronsäuren (50%)[4].

Untersucht wurden:

1. Traganth des Handels, dessen Methoxylgehalt von FELLENBERG[5] zu 5,38%, von ROSENTHAL[6] zu 3,5—5,35% angegeben wird.

2. Gummiarabicum des Handels, das nach Angaben der Literatur hauptsächlich Galacturonsäure, mit Arabinose verbunden enthält[4].

3. Hefegummi, aufgebaut aus Mannose-Estern. Die Darstellung aus einer Probe Bäckerhefe erfolgte nach den Angaben von DIEMAIR[7]. Die Untersuchung ergab für Traganth, Gummiarabicum und Hefegummi die in Tab. 1 mitgeteilten Ergebnisse.

a 3. *Agar-Agar*, eine Pflanzengelatine, die als Polymannuronsäure ein Molekulargewicht ähnlich dem der Cellulose aufweist[4], lieferte die in Tab. 1 verzeichneten Werte.

Die Ergebnisse stehen in Einklang mit Angaben von Kuhn, der in einer Agarprobe 0,50% Cystin und einen Methylwert von 0,43%, entsprechend 5,7% „Methionin", fand[8].

a 4. An Celluloseäthern („*Methylcellulosen*") wurden untersucht: eine Probe Tylose (Methylcellulose) der Fa. Kalle & Co., etwa 7 Jahre alt, eine Probe Fondin (cellulose-glykolsaures Natrium) der Sichelwerke, ebenfalls 7 Jahre alt und eine Ultraquellcellulose der Fa. Hacke-Medingen, etwa 9 Jahre alt. Letztere Probe ergab auch einen Methioninwert über Homocystein. Da eine nähere chemische Kennzeichnung nicht vorlag, insbesondere hinsichtlich anderer Beimengungen, kann eine Erklärung dieses Befundes nicht gegeben werden.

Tab. 1 gibt Aufschluß über die Analyse dieser Präparate.

Tabelle 1. *Methionin, Cystin und H_2S-Gehalt verschiedener Lebensmittelbestandteile.*

Material	OCH_3	Methionin		Cystin	H_2S-S	Gesamt-S
		M	H			
	%	%	%	%	%	%
Apfelpektin	2,81	13,52	0,16	0,18	0,03	—
Rübenpektin	3,97	19,07	0	0,19	0,18	—
Industriepektin	2,66	12,78	0,26	0,34	0,22	—
Sonnenblumenpektin	3,50	16,83	0,13	0,21	0,15	—
Traganth	4,13	19,85	0,10	0,32	0,06	0,184
Gummiarabicum	0,31	1,48	0,33	0,48	0,20	—
Hefegummi	0,07	0,36	0	0,20	0	—
Agar-Agar	0,88	4,25	0,08	0,60	0,15	1,026
Tylose	19,86	95,50	0	0	0,08	—
Fondin	0	0	0	0	0,04	—
Ultraquellcellulose	0	0	0,24	0	0,08	—

Eine Gegenüberstellung dieser in der Lebensmittelindustrie wichtigen Substanzen hinsichtlich ihrer Bedeutung als „Fremdmethionin"-Quellen zeigt folgendes Bild:

Pektine mit einem Methoxylwert von 2,66—3,97% vermögen einen Methioningehalt von 12,78—19,07%, im Mittel von 15,40% vorzutäuschen. Legt man bei Apfeltrestern einen Gehalt von 1,5—2,5%, bei Rüben von 1% Pektin[9] zugrunde, so entspricht dieser Pektingehalt „Methionin"-Werten von 0,19—0,32 bzw. 0,19%. Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß bei der Pektinisolierung mit beträchtlichen Verlusten zu rechnen ist, entsprechen diese Angaben den Minimalwerten. Schmidt[10] fand in Zuckerrüben einen Gehalt von 5,5% Methylalkohol, entsprechend 2,66% „Methionin". Zusammen mit den noch zu besprechenden Einflüssen anderer, ebenfalls Methoxyl liefernder Zellbestand-

teile ergeben sich z. B. bei der Bestimmung des Methionins in der Gesamtsubstanz von Zuckerrüben über das „flüchtige Methyl" beträchtliche Fehler.

Demgegenüber ist der störende Einfluß von Hefegummi bei der Ermittlung des Methionins in Hefen und Hefepräparaten zu vernachlässigen. Nach Fehr[11] enthalten Hefen etwa 4,5% Hefegummi, was einem scheinbaren Methioningehalt von nur 0,016% in Hefe entspricht, einem analytisch nicht erfaßbaren Betrag.

Von den Celluloseäthern enthält Fondin als Celluloseglykolat keine störenden Methylgruppen. Tylose hingegen als 1,5-Methylcellulose mit einem analytisch bestimmten Methoxylgehalt von 20% (berechnet 22—26%) liefert einen „Methionin"-Wert von 95,5% und kennzeichnet damit diese Substanz als wesentliche Fehlerquelle.

Wie erwähnt, finden verschiedene dieser Substanzen als Dickungs- und Gelierungsmittel in der Lebensmittelindustrie seit langem Verwendung, neuerdings z. B. Pektin auch bei Trockeneipräparaten für den Bäckerei- und Konditoreibedarf[12] oder Methylcellulose als Eisbinde- und Stabilisierungsmittel[36] in USA.

Tabelle 2. *Zu erwartende „Methionin"-Werte in Lebensmitteln, berechnet für die gesetzlich zugelassenen Höchstmengen an Gelierungsmitteln und Stabilisatoren.*

Material	Zugelassene Höchstmengen* %		Danach zu erwartende Mengen an OCH_3 %	„Methionin" %
	Ca-Pektat = Pektin			
Obstgeliersäfte	2	1,84	0,059	0,284
Obstkonfitüren und Einfruchtmarmeladen	0,3	0,28	0,09	0,019
Mehrfruchtmarmeladen	0,5	0,46	0,015	0,312
Speiseeis	0,3	0,28	0,009	0,019
	Methylcellulosen			
Speiseeis	0,6		0,119	0,572
Salattunken (ölfrei)	1,5		0,298	1,43
Fruchtpasten	5		0,993	4,76
Fischpasten	1,5		0,298	1,43
Zuckerwaren	0,5		0,099	0,476
Speiseeis	Traganth 0,6		0,025	0,12

In der Tab. 2 sind unter Berücksichtigung der nach deutscher Gesetzgebung zugelassenen Höchstmengen an Gelierungsmitteln und Stabilisatoren die zu erwartenden „Methionin"-Werte errechnet. Die Berech-

* VO. über Obsterzeugnisse; 15. Juli 1933, Reichsgesetzbl. I, S. 495; VO. über Speiseeis 1939; Runderlaß d.R.M.d.I. vom 30. 4. 1942; 28. 9. 1942; 21. 6. 1943.

nung zeigt, daß Pektin bei Obstgeliersäften und Mehrfruchtmarmeladen sowie Methylcellulosen bei allen damit versetzten Lebensmitteln beträchtliche Störungsquellen darstellen.

Im Anschluß an diese Gruppe wurde noch eine Probe

a 5. *Trockenblut* untersucht, da nach Angaben von Kuhn der im Hämoglobin enthaltene Porphyrinring auf die Cystinbestimmung nach der Methode des genannten Autors störend einwirkt und zu hohe Werte verursacht. Bei dem von uns entwickelten Verfahren tritt diese Störung nicht auf, die errechnete und in einer folgenden Arbeit mitgeteilte Schwefelbilanz zeigt im Gegenteil, daß vom Gesamtschwefelgehalt des Trockenblutes nur 80% des aus der Summe von Methionin-, Cystin- und Schwefelwasserstoffschwefel berechneten Schwefels wiedergefunden werden.

b) Verschiedene Zellbestandteile und aus Lebensmitteln isolierte Fraktionen.

b 1. *Chitin,* ein neutrales Mucopolysaccharid, das sich in Zellstoffablauge- und Molkenmycel zu 0,5—3,52% findet ([1, 7, 10, 13]), wurde nach Scholl[14] unter Berücksichtigung der Angaben von Offer[15] aus Hummernschalen isoliert. Unter den Bedingungen der Methioninanalyse lieferte es keinen Methioninwert, so daß Chitin in dieser Hinsicht als Störsubstanz außer acht gelassen werden kann.

b 2. *Lignine und Ligninsulfosäuren* finden sich als Lignin in pflanzlichem Material je nach Art und Alter in verschiedenen Mengen, unter anderem auch als Sulfosäuren in schlecht gereinigten Wuchshefen aus der Sulfitablauge des Nährmediums. Sie können mit ihrem recht hohen Methoxylgehalt (vgl. [16–20]) beträchtliche Fremdmethioninmengen liefern, vor allem in manchen Wuchshefen, wie früher ausgeführt wurde und wie die Untersuchung einer mit Alkohol-Benzol aus Hefe extrahierten Ligninsulfosäurefraktion zeigt (Tab. 3).

Tabelle 3. *Methionin-, Cystin- und H_2S-S-Gehalt verschiedener Zellbestandteile.*

Material	Gesamt N %	Methionin M %	Methionin H %	Cystin %	H_2S-S %	Gesamt-S %
Ligninsulfosäure	—	36,74	0	0	3,82	7,31
Alkalilignin	—	42,90	0	0	0,35	1,64
Ligninisolierung aus Sulfithefe	5,82	22,53	0	0,31	0,53	—
Freie Hemicellulosen aus Molkenhefe	0,44	0,94	0	0,33	0	—
Gebundene Hemicellulosen aus Molkenhefe	0,41	1,12	0	0,36	0,01	—
Freie Hemicellulosen aus Trockenweißkohl	1,72	0,20	0	0,11	0,02	—
Gebundene Hemicellulosen aus Trockenweißkohl	0,75	1,08	0	0,33	0,03	—
Rohzellmembran aus Sulfithefe	7,18	6,63	0,25	0,35	0,11	—
Huminisolierung aus Sulfithefe	4,92	32,88	0	0,50	1,04	—

Die hierbei in einer Ausbeute von 1,95% der Hefemenge anfallende Ligninfraktion bedingt einen scheinbaren Methioningehalt der Hefe von 0,44%, einen Betrag, der die tatsächliche Methioninbilanz wesentlich zu fälschen vermag. Außer dieser Ligninfraktion einer Sulfithefe wurden je eine Probe Alkalilignin und Ligninsulfosäure untersucht, für deren Überlassung wir der Zellstoffabrik Mannheim-Waldhof zu Dank verpflichtet sind.

Bei der Bestimmung des Methionins über Homocystein wird, wie die Untersuchungsergebnisse zeigen, der Einfluß von Ligninsubstanzen vollkommen ausgeschaltet, die geringen, in der aus Hefe isolierten Ligninfraktion gefundenen Cystinmengen sind zweifellos adsorptiv gebunden. Bei der oben erwähnten Menge von 1,95% Ligninsubstanz im Ausgangsmaterial entsprachen sie einem Gehalt der Hefe an 0,006% Cystin, einem Betrag, der unterhalb der methodischen Fehlergrenze liegt.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß die in Hefen vorkommende Adeninthiomethylpentose, die nach Kuhn[8] bei der Hydrolyse mit Jodwasserstoffsäure etwa $^2/_3$ des Methyls als Methyljodid und $^1/_3$ als Methylmercaptan abspaltet, infolge ihres mengenmäßig sehr geringen Vorkommens in Hefen (vgl. Suzuki[21]) als Fehlerquelle bei der Methioninbestimmung auszuschalten ist.

b 3. *Hemicellulosen* als wenig scharf umrissener Begriff, im allgemeinen Substanzen, die bei Behandlung mit verdünnten Alkalien extrahierbar und mit verdünnten Säuren leicht hydrolysierbar sind, wurden nach Preece[22] aus verschiedenen Materialien als freie und gebundene Hemicellulosen isoliert. Sie scheinen, wie Tab. 3 zeigt, im allgemeinen frei von „Methionin" liefernden Komplexen zu sein. Der geringe Gehalt an „Methionin", bestimmt über das flüchtige Jodid, bestätigt die Angaben von Weihe[23], wonach bei dieser Isolierungsmethode die Proben leicht durch Ligninfraktionen verunreinigt sein können. Daß hier kein Methionin vorliegt, zeigt der negative Befund der über Homocystein durchgeführten Analyse.

b 4. *Rohzellmembran* als mögliche Störungsquelle wurde aus Hefe nach den Angaben von Kirpal und Bühn[24] isoliert und zwar in einer Ausbeute von 24% des Ausgangsmaterials. Den Analysen zufolge (vgl. Tab. 3) enthielt das Präparat beträchtliche Mengen an „Methionin". Bei einem Gehalt von 24% Rohzellmembran in der untersuchten Hefe besagt dies, daß durch diese Fraktion 6,38% über Methyljodid bestimmtes „Methionin" vorgetäuscht werden. Diese Fraktion stellt demnach eine wesentliche Störquelle bei der Bestimmung des Methioningehaltes über Methyljodid in Gesamtlebensmitteln dar und ist mit verantwortlich zu machen für den hohen „Methionin"-Gehalt verschiedener Hefen.

b 5. *Humine*. Nach Baernstein[25] soll durch Hydrolyse mit Jodwasserstoffsäure die im Laufe der üblichen, mit anderen Mineralsäuren

vorgenommenen Spaltung mehr oder minder stark in Erscheinung tretende Huminbildung verhindert werden. Für reine oder wenig Fremdsubstanzen enthaltende Eiweißkörper kann dies bestätigt werden, nicht jedoch für Proteinträger komplexer Natur, die unter anderem größere Mengen Kohlenhydrate enthalten, wie z. B. Mycele, Rapsschrot u. a. Hier treten auch bei der Jodwasserstoff-Hydrolyse braunschwarze Rückstände auf, wenngleich deren Bildung hier in wesentlich geringerer Menge als bei Hydrolyse mit anderen Säuren erfolgt.

Nach Angaben der Literatur führt diese Huminbildung zu Verlusten an Cystin[25, 26–36], nicht jedoch an Methionin[29, 30]. Man hat mit wechselndem Erfolg versucht, durch Zugabe von Ameisensäure[28], Harnstoff[26], Zinn(II)-chlorid[31] oder Titan(III)-chlorid[28] im Gang der Analyse auftretende Cystinverluste zu verhindern.

Um diese Verhältnisse zu klären, wurde eine bei der Ligninextraktion aus Hefe anfallende Huminsubstanz mit Jodwasserstoffsäure hydrolysiert und wie üblich auf Methionin und Cystin geprüft (Tab. 3). Die Huminsubstanz enthielt kein Methionin, wohl aber 0,5% Cystin, im Einklang mit Befunden von Baernstein[25], wonach bei der, eine Huminbildung vermeidenden Jodwasserstoffsäure-Hydrolyse mehr Cystin gefunden wird als nach der üblichen Säurehydrolyse, die nach Hess und Sullivan u. a.[26, 28] Cystinverluste bedingt. Auch Bailey[29] und Lavine[30] zeigten, daß Huminbildung keine Methioninverluste verursacht.

Zusammenfassend ergibt sich, daß Huminstoffe wohl Cystin oder gleich Cystin reagierende Stoffe enthalten können, welche die Bestimmung dieser Aminosäure zu fälschen vermögen und zu den aus der Literatur bekannten Cystinverlusten im Hydrolysat führen, nicht aber als Verlustquellen für Methionin anzusehen sind.

b 6. „*Reineiweiß*"-*Fraktionen* werden allgemein im Gange der biochemischen und ernährungsphysiologischen Analyse als Proteinanteil des zu untersuchenden Materials durch Eiweißfällungsmittel von den nicht fällbaren niedermolekularen Stickstoffsubstanzen abgetrennt und in der gefällten Fraktion der Reineiweißgehalt aus dem Stickstoffgehalt errechnet. Bei dieser Fällungsprozedur geht selbstverständlich auch ein Großteil der unlöslichen Gerüstsubstanzen in den Niederschlag. Diese Zellwandbestandteile sind ohne wesentlichen Einfluß auf die Bestimmung des „Reineiweiß"-Gehaltes, können jedoch zu grundsätzlichen Irrtümern bei der Methioninbestimmung dann führen, wenn diese Fällung zur Bestimmung des im Eiweiß enthaltenen Methionins über „flüchtiges Methyl" dienen soll.

Versuche an Proben von Trockenweißkohl, Trockenspinat, Trockenschnittbohnen und Rapsschrot, aus denen die „Reineiweiß"-Fraktion durch Fällung mit Metaphosphorsäure nach Roth[32] isoliert wurde, zeigen (Tab. 4), daß diese „Reineiweiß"-Präparate beträchtliche Mengen an

Störsubstanzen enthalten. Dies kommt darin zum Ausdruck, daß die Werte für Methyljodid-Methionin ein Vielfaches der Homocystein-Werte betragen. Es geht daher nicht an, in derartigen Reineiweißfraktionen den Methioningehalt über Methyljodid zu bestimmen, da die, „flüchtiges Methyl" liefernden Fremdsubstanzen in derartigen Fällen zu ganz unbrauchbaren Methioninwerten führen.

Im Anschluß an diese Untersuchungen wurde die Fraktion der *schwerlöslichen Zellbestandteile* aus denselben Substanzen wie die Reineiweißfraktion nach SCHOLL[14], analog der Ligninisolierung nach DIEMAIR[33] durch Behandlung mit Wasser und 10%iger Natronlauge dargestellt. Wie Tab. 4 zeigt, sind diese Fraktionen frei von Stickstoff, damit auch mit Sicherheit frei von Methionin liefernden Eiweiß-Substanzen, so daß die trotzdem gefundenen, oft beträchtlichen „flüchtigen" Methioninwerte ohne Zweifel aus Fremdsubstanzen von Nichteiweißcharakter stammen müssen. Die Tabelle gibt, unter Berücksichtigung des Gehaltes an den betreffenden Fraktionen in der Ausgangssubstanz, einen Überblick über die im Untersuchungsmaterial gefundenen Werte sowie über den für die ursprünglichen Proben zu erwartenden wirklichen und den durch Fremdsubstanzen gefälschten Methioninbetrag, wobei die durch Fremdsubstanzen verursachten Fehler als Differenz beider Methionin-Bestimmungsmethoden errechnet wurden. Auf Grund dieser Überlegungen ergibt sich, daß hierbei über Methyljodid 500—2000% mehr Methionin gefunden werden als dem tatsächlich vorhandenen Methionin entspricht.

Tabelle 4. *Methionin-, Cystin- und H_2S-S-Gehalt in „Reineiweiß"-Fraktionen und in schwerlöslichen Zellbestandteilen.*

Material	Gesamt-N	Methionin		Cystin	H_2S-S
	%	M %	H %	%	%
Material					
1. *Trockenweißkohl*	%	%	%	%	%
Reineiweiß	2,68	6,53	0,30	0,47	0,14
Schwerlösliche Zellbestandteile	0	0,81	0	0	0,19
2. *Trockenspinat*					
Reineiweiß	6,35	2,56	0,53	1,00	0,07
Schwerlösliche Zellbestandteile	0	1,23	0	0	0,31
3. *Trockenschnittbohnen*					
Reineiweiß	4,36	3,24	0,58	0,31	0,25
Schwerlösliche Zellbestandteile	0	0,96	0	0	0,01
4. *Rapsschrot* (Preßrückstand)					
Reineiweiß	5,28	4,06	0,85	0,42	0,20
Schwerlösliche Zellbestandteile	0	3,74	0	0,10	0,03

Zusammenfassend ergibt sich aus diesen Untersuchungen verschiedener Fraktionen der Zellbestandteile und anderer, aus Lebensmitteln isolierter Komplexe, daß die Fraktionen des Chitins, der „Hemicellulosen", der Humine und der Hefe-Methylpentose bei den Methioninbestimmung nach beiden Verfahren als Störquellen zu vernachlässigen sind, während schwerlösliche Zellwandbestandteile, die Rohzellmembran, Lignine und Ligninsulfosäuren und auch die „Reineiweiß"-Fraktionen beträchtliche, bei der Bestimmung über das „flüchtige Methyl" zusätzlich miterfaßte „Methionin"-Werte lieferten.

c) Die Bestimmung von Äthoxyl- neben Methoxylgruppen.

Die vorhergehenden Untersuchungen hatten gezeigt, daß neben dem eigentlichen Methionin in Gesamtlebensmitteln und anderen organischen Substanzen eine Reihe von Bestandteilen vorkommen können, die — insbesondere bei der Bestimmung des Methionins über das „flüchtige Methyl" — als Methyljodid liefernde Faktoren die Analyse schwerwiegend zu stören und damit viel zu hohe Methioninwerte vorzutäuschen vermögen.

Es ist aber noch eine weitere Störungsmöglichkeit in Erwägung zu ziehen, die davon herrührt, daß ja nicht nur *Methoxyl-* sondern auch andere *Alkoxyl*gruppen im Gange der benutzten Methodik bei der Methioninbestimmung über das „flüchtige Methyl" miterfaßt werden, Gruppen also, die gleichfalls *nicht* dem Methionin zuzuordnen sind.

Um diese Frage zu klären, wurden zwei Proben, die an und für sich einen hohen, über Methyljodid bestimmten „Methionin"-Wert aufwiesen, auf ihren Gehalt an Äthoxyl neben Methoxyl geprüft und zwar

a) eine Sulfitablaugen-Hefe

b) Trockenweißkohl.

Die Bestimmung beider Alkoxyle nebeneinander erfolgte nach einer aus der Makromethode von Willstätter und Utzinger[34] entwickelten Mikromethode von Küster und Maag[35].

Beispiel: Phenazetin, $C_{10}H_{13}O_2N$.
Mol.-Gew. 179,21.
10,738 mg Subst., 14,033 mg Ag J.
OC_2H_5 Ber.: 25,14%; Gef.: 25,08%.

Die Versuche zeigten (Tab. 5), daß die geprüfte Probe Sulfitablaugenhefe beträchtliche Mengen Äthoxyl enthielt, die 11,5% des Gesamtalkoxylgehaltes ausmachten und, umgerechnet auf Methoxyl, einen Gehalt von 1,07% an „Methionin" in der untersuchten Hefe vortäuschten.

Demzufolge ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß „flüchtiges Alkoxyl" bei einer Reihe von Lebensmitteln nicht nur aus Methoxyl entsteht, daß demgemäß Fehlermöglichkeiten bei der Methionin-

bestimmung über Methyljodid nicht nur durch Methoxyl, sondern auch durch Äthoxyl enthaltende oder andere Alkoxyle liefernde Fremdsubstanzen auftreten können.

Tabelle 5. *Der Gehalt an Methionin, Äthoxyl und Methoxyl in Sulfithefe und Trockenweißkohl.*

Material	Methionin				Alkoxyl				
		Entspricht				Methoxyl		Aethoxyl	
	H	OCH_3	M	Entspricht OCH_3	Einwaage	Auswaage Ag J	Gefunden OCH_3	Auswaage Ag J	Gefunden OCH_3
	%	%	%	%	mg	mg	%	mg	%
Sulfitablaugenhefe	0,31	0,064	9,26	1,926	47,176	6,460	1,809	0,794	0,32
Trockenweißkohl . . .	1,03	0,214	4,93	1,025	52,263	3,625	0,915	0,163	0,06

Zusammenfassung.

Die in der vorhergehenden Arbeit entwickelten Verfahren zur Bestimmung des Methionins über „flüchtiges Methyl" und über Homocystein im Jodwasserstoffsäure-Hydrolysat wurden hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit zur Bestimmung dieser Aminosäure in Gesamtlebensmitteln und anderem kompliziert zusammengesetzten organischem Material überprüft. Dabei ergab sich, daß die Ermittlung des Methionins über „flüchtiges Methyl" in vielen Fällen zu ganz unbrauchbaren Werten führt, die auf methoxylhaltige oder „flüchtiges Methyl" liefernde Fremdsubstanzen zurückzuführen sind.

Eine Reihe dieser nichteiweißartigen Begleitstoffe wurden isoliert und auf ihre Bedeutung als „Methionin" liefernde Komponenten untersucht.

Literatur.

[1] Diemair, W., u. A. Curtze: Z. Lebensm.-Unters. u. Forschg **88**, 390 (1948). — [2] Schlubach, H. H., u. A. P. Hoffmann-Walbeck: Makromol.-Chem. IV, 5 (1949). [3] Hottenroth, B.: Chem.-Ing. Technik **21**, 142 (1949). — [4] Winton, W.: Struct. a. const. of foods III, 461 (1939). — [5] Fellenberg, Th. v.: Biochem. Z. **85**, 158 (1918). — [6] Rosenthal, L.: Schweiz. Apoth.-Ztg. **62**, 221 (1929). — [7] Diemair, W., u. H. Neu: Diese Z. **128**, 566 (1948); Biochem. Z. **319**, 251 (1948). — [8] Kuhn, R., T. Birkhofer u. F. W. Quackenbusch: Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 402 (1939). — [9] Ziegelmayer, W.: Die Ernährung des deutschen Volkes. — [10] Schmidt, M.: Arch. Mikrobiol. **7**, 241 (1936). — [11] Fehr, F.: Diss. Univ. München, 1934. — [12] Triston, S. M. L.: A.P. 2452506 v. 5. 9. 45, ausg. 26. 10. 1948. — [13] Schormüller, J.: Z. Lebensm.-Unters. u. Forschg **89**, 48 (1949). — [14] Scholl, E.: Mh. Chem. **29**, 1023 (1908). — [15] Offer, Th. R.: Biochem. Z. **7**, 117 (1908). — [16] Fuchs, W.: Die Chemie der Lignine. J. Springer, Berlin: 1926. [17] Haegglund, E.: Die Holzchemie. Akad. Verl.-Ges., Leipzig: 1939. — [18] Lautsch, W.: Die Chemie **57**, 149 (1944). — [19] Müller, O.: Ber. dtsch. chem. Ges. **81**, 97 (1948). — [20] Pauly, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **81**, 392 (1948). — [21] Suzuki, N.: Biochem. Z.

154, 278 (1924); **162**, 413 (1925). — Preece, I. A.: Biochemic. J. **25**, 1304 (1931). — [23] Weihe, H. D., u. M. Philipps: J. agric. Res. **74**, 77 (1947). [24] Kirpal, A., u. T. Bühn: Mh. Chem. **36**, 853 (1915). — [25] Baernstein, H. D.: J. of biol. Chem. **115**, 25, 33 (1936). — [26] Brand, E., u. B. Kassell: J. of biol. Chem. **141**, 999 (1941). — [27] Clark, H. T.: J. of biol. Chem. **89**, 399 (1930). — [28] Hess, W. C., u. M. X. Sullivan: J. of biol. Chem. **117**, 423 (1936); **125**, 183 (1938); **151**, 635 (1943); **158**, 535 (1946). — [29] Bailey, K.: Biochemic. J. **31**, 1396, 1406 (1937). — [30] Lavine, T. E.: J. of biol. Chem. **151**, 281 (1943). — [31] Kofranji, E.: Hoppe-Seylers Z. **283**, 14 (1948). — [32] Pfützer, G., u. H. Roth: Vorratspflege u. Lebensmittelforschg **2**, 682 (1939). — [33] Diemair, W., u. N. G. Sobel: Diese Z. **192**, 135 (1949). — [34] Willstätter, R., u. M. Utzinger: Liebigs Ann. Chem. **382**, 148 (1911). — [35] Küster, W., u. W. Maag: Hoppe-Seylers Z. **127**, 190 (1923). — [36] Ice Creme Journ.; Ref. nach Südd. Apoth.-Ztg. **70**, 8. 9. 1949.

Professor Dr. J. Schormüller, Berlin-Dahlem, Unter den Eichen 82/84.

Aus dem analytischen Laboratorium der Böhme Fettchemie GmbH.

Beitrag zum Nachweis und zur Bestimmung von DDT (Bis-chlorphenyl-trichlormethylmethan) in Schädlingsbekämpfungsmitteln.

Von

Edgar Weber.

(Eingegangen am 21. August 1950.)

Zur Bestimmung des DDT, oder ganz allgemein, der insektiziden Chlorkohlenwasserstoffe in Schädlingsbekämpfungsmitteln, sind bisher eine Reihe von Methoden bekannt geworden, worüber P. Müller, K. Domenjoz, R. Wiesmann und A. Buxtorf[1] eine ziemlich vollständige Übersicht geben, die noch durch die Arbeit von H. L. Haller[2] ergänzt wird.

Haller teilt die Methoden in 5 Klassen ein: Bestimmung des Gesamtchlors, Bestimmung des hydrolysierbaren oder schwach gebundenen Chlors, colorimetrische Methoden, physikalische Methoden und Bioteste.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich nur mit den beiden ersten Klassen, den Chlorbestimmungsmethoden, sowie einigen neuen Nachweisverfahren für DDT.

Es ist klar, daß die Feststellung der Gegenwart von Chlor in einem Insektizid nur als Hinweis auf DDT, aber nicht als Nachweis gelten kann, wenn man von Sonderfällen absieht. Durch die Wahl der Chlorbestimmungsmethode ist es jedoch möglich, die Zahl der in Frage kommenden insektiziden Chlorkohlenwasserstoffe einzuschränken, und man hat bisher den Nachweis für DDT als erbracht angesehen, wenn sich unter bestimmten milden Reaktionsbedingungen leicht abspaltbares Chlor

nachweisen ließ, obwohl diese Methode keineswegs für DDT spezifisch ist, was bereits von P. Müller u. a.[1] hervorgehoben wurde.

Mit sehr viel größerer Sicherheit kann man jedoch aus dem Chlorgehalt auf die Anwesenheit von DDT schließen, wenn man den Umstand ausnützt, daß die Chloratome des DDT, $(Cl \cdot C_6H_4)_2 \cdot CH \cdot CCl_3$, stufenweise eliminierbar sind und man die verschiedenen Chlorwerte zueinander in Beziehung bringt. Es läßt sich 1 Cl-Atom in Form von HCl abspalten, 3 Atome sind hydrolisierbar und 5 Atome werden bei der Gesamtchlorbestimmung erfaßt. Je nachdem, ob man das Chlor nach dem noch zu beschreibenden katalytischen Verfahren (I), oder nach dem Verseifungsverfahren bei 180° (II) bestimmt, oder ob man eine Gesamtchlorbestimmung (III) durchführt, findet man also $^1/_5$, $^3/_5$ oder $^5/_5$ des Gesamt-Chlors des DDT. Das DDT gilt als nachgewiesen, wenn sich die nach Verfahren I, II und III gefundenen Chlorwerte wie 1 : 3 : 5 verhalten. Bei Bis-phenyl-trichlormethylmethan $(C_6H_4)_2 \cdot CH \cdot CCl_3$, oder bei Bis-fluorphenyl-trichlormethylmethan $(F \cdot C_6H_4)_2 \cdot CH \cdot CCl_3$ verhalten sich die Chlorwerte nach Verfahren I, II und III wie 1 : 3 : 3.

Andere chlorhaltige Verbindungen dürfen natürlich nicht vorhanden sein. Gegebenenfalls sind sie nach Möglichkeit vorher zu entfernen. Handelt es sich hierbei, wie es oft vorkommt, um niedermolekulare, als Lösungsmittel dienende Chlorkohlenwasserstoffe, so können sie im Vakuum leicht abdestilliert werden. Dabei ist darauf zu achten, daß die Innentemperatur 100° C nicht übersteigt, weil sonst eine katalytische Zersetzung von DDT zu befürchten ist, was Chlorverluste zur Folge hat.

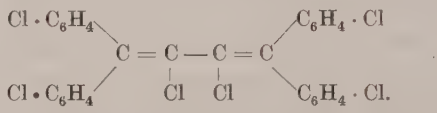
Bei Gegenwart schwer oder nicht abtrennbarer chlorhaltiger Verbindungen, muß der auf die Chlorbestimmung begründete DDT-Nachweis naturgemäß versagen. In solchen Fällen ist man darauf angewiesen, ein charakteristisches Spaltprodukt des DDT zu isolieren, wenn es nicht gelingt, das DDT abzuscheiden. In Frage dafür kommt die Bis-chlorphenylessigsäure $(Cl \cdot C_6H_4)_2 CH \cdot COOH$, die bei der Verseifung in äthylenglykolischer Lauge entsteht. Diese bisher in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindung wurde bei der Verseifung von reinem DDT erhalten. Sie zeigte in Übereinstimmung mit der Berechnung die Bruttoformel $C_{14}H_{10}O_2Cl_2$*, die SZ. 197 und den Schmelzpunkt 166°, der sich auch bei wiederholtem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol nicht mehr änderte.

Es ist zu beachten, daß bei Anwesenheit von DDD, Bis-chlorphenyldichloräthan, bei der Verseifung der entsprechende Aldehyd gebildet wird, der nach Cannizaro reagieren und DDT vortäuschen kann. Im allgemeinen ist aber DDD schon an dem süßlichen, an Anis erinnernden

* für $C_{14}H_{10}O_2$ (281,13) ber. C 59,84% gef. C 60,03%
H 3,56% H 3,55%
Cl 25,23% Cl 25,6 %

Geruch zu erkennen, der bei der Verseifung in äthylenglykolischer Lauge beobachtet wurde und der weder bei reinem noch bei technischem DDT auftrat*.

Ist es gelungen den Wirkstoff in etwa technisch reiner Form abzutrennen oder liegt er bereits so vor, kann man ihn rasch mit der Aluminiumpulverreaktion identifizieren. Denn es wurde gefunden, daß DDT beim Erhitzen mit Aluminiumpulver im Reagensglas nach anfänglichem Entweichen von Salzsäure plötzlich rote bis dunkel-violette Dämpfe entwickelt, die in ihrer Farbe oft an Joddampf erinnern. Über den Reaktionsverlauf und die farbige Verbindung ist noch nichts Näheres bekannt. Versuche, sie auf einfache Weise zu isolieren, scheiterten bisher. Sicher ist nur, daß im Gegensatz zum Erhitzen mit Eisenoxyd jeweils 2 Atome Chlor je Molekül Bis-chlorphenyl-trichlormethylmethan abgespalten werden, was die Bildung eines symmetrischen Tetra-chlorphenyl-2,3-dichlor-butadien vermuten läßt:



Diese Reaktion trat stets ein mit reiner oder technisch reiner Substanz. Mit Bis-chlorphenyl-dichloräthylen $(Cl \cdot C_6H_4)_2\,C = CCl_2$ trat sie nach langem Erhitzen *sehr* schwach auf, was vermutlich durch Spuren von noch vorhandenem DDT verursacht wurde. Die Reaktion blieb aus bei Bis-fluorphenyl-trichlormethylmethan DFDT**, Bis-chlorphenyl-dichloräthan $(ClC_6H_4)_2 \cdot CH \cdot CHCl_2$ (DDD) und Hexachlorcyclohexan (666), oder wenn DDT mit größeren Mengen einer dieser Verbindungen vermischt wurde. Wahrscheinlich wird bei den Gemischen die erforderliche hohe Temperatur infolge teilweiser Abdestillation flüchtiger Bestandteile nicht erreicht, wobei gleichzeitig eine Zersetzung von DDT erfolgt. Gestört wird die Reaktion ferner durch die Anwesenheit von Fremdstoffen wie Fett, Mineralöl, Paraffin, Talkum und Lösungsmitteln, z. B. Dekalin und andere.

Ein anderer qualitativer, auch in einer allerdings anders gearteten Farbreaktion bestehender Nachweis für DDT ist von STIFF u. CASTILLO[3] angegeben worden. Diese bedienen sich einer Umsetzung von DDT mit Xanthydrol in Pyridin, wobei Rotfärbung auftritt. Die Reaktion ist jedoch, wie F. IRREVERRE u. N. F. SHARPLESS[4] feststellten, nicht spezifisch, da sie von einer Reihe verwandter aliphatischer Chlorverbindungen auch gegeben wird. Bei besonderen Arbeiten kann sie aber wertvolle Dienste leisten. Die Methode ist von H. V. CLARBOM sowie M. S. SCHLECHTER und H. L. HALLER verbessert worden (siehe H. L. HALLER[2]).

* Hierüber sowie über Reaktionen des Aldehyds soll in einer folgenden Arbeit berichtet werden.

** Wenn die vorliegende Verbindung wirklich DFDT war.

Eine blaue Farbreaktion wurde erhalten beim Behandeln einer Lösung von nitriertem DDT in Dekalin mit methanolischer n Kalilauge. Die Farbe, anfangs ein kräftiges Himmelblau, war leider nur einige Minuten beständig. Die Beobachtung, die unabhängig und wie später festgestellt wurde, auch gleichzeitig, von M. S. Schlechter u. H. L. Haller[5] unter etwas anderen Bedingungen gemacht wurde, ist von diesen zu einer colorimetrischen Bestimmungsmethode ausgebaut worden und dient gleichzeitig als Nachweisreaktion.

Bestimmung von $^1/_5$ des Chlorgehaltes.

Bekanntlich spaltet DDT leicht 1 Mol HCl ab, wenn man es bei Temperaturen bis 45° C in acetonischer oder methanolischer Lösung mit verdünnten Alkalien oder Ammoniak behandelt. Dabei geht DDT nach folgendem Schema in Bis-chlorphenyldichloräthylen über:

$$(Cl \cdot C_6H_4)_2 \cdot CH \cdot CCl_3 + KOH = (Cl \cdot C_6H_4 \cdot)_2 \cdot C = CCl_2 + KCl.$$

Die abgespaltene Salzsäure wird nach Volhard oder einer anderen Standardmethode bestimmt und auf DDT umgerechnet. Solche Verfahren sind von M. Pesez[6], Vogelenzang und van der Sande[7] und F. A. Gunter[8] beschrieben worden. Diese Methoden liefern jedoch, wie an reinen Produkten festgestellt werden mußte, nicht immer reproduzierbare Ergebnisse, weil die Reaktion mitunter zu weit geht und ein Teil der Trichlormethylgruppen zum Carboxyl verseift wird, oder aber daß sie im gewünschten Sinne nicht vollständig verläuft. Dieses Verfahren ist alleine für die Anwesenheit von DDT auch nicht beweisend, obwohl es für seinen Nachweis herangezogen wird. Außerdem können durch die Gegenwart leichtverseifbarer weiterer Chlorverbindungen z. B. Tetrachlor-2-phenyläther (siehe [1]) Täuschungen unterlaufen.

Im Gegensatz zur Verseifung bei Zimmertemperatur erhält man, wie gefunden wurde, reproduzierbare Chlorwerte wenn DDT bei höherer Temperatur bei Anwesenheit von Eisenoxyd katalytisch zersetzt wird (Verfahren I). Unter diesen Bedingungen tritt stets 1 Mol HCl aus = $^1/_5$ des Gesamt-Chlors, wobei DDT quantitativ in das Bis-chlorphenyldichloräthylen übergeht, das hier nicht weiter verändert wird. Im allgemeinen setzt die Katalyse bei 145° C ein, mitunter auch schon früher. Die abgespaltene Salzsäure wird abgeführt, aufgefangen, gemessen und auf Cl oder DDT umgerechnet. Zweckmäßig steigert man die Temperatur auf 250° C, wodurch ein Zurückhalten von HCl in Form von Eisenchlorid im Zersetzungsgefäß vermieden wird.

Über das Verhalten von DDD sowie Hexachlorcychlohexan und andere in dieses Anwendungs-Gebiet gehörigen Chlorverbindungen unter den genannten oder ähnlichen Bedingungen, wird später berichtet werden.

Bestimmung von $^3/_5$ des Chlors.

Versuche, das Chlor der Trichlormethylgruppe von DDT durch Verseifung mit alkoholischem Alkali abzuspalten, führte zu sehr streuenden Verseifungszahlen, auch die Chlorabspaltung verlief nicht quantitativ. Verseift man jedoch mit äthylenglykolischer Kalilauge bei 180° C (Verfahren II), so werden stets die 3 Chlor-Atome der Trichlormethylgruppen quantitativ, also $^3/_5$ des Gesamt-Chlors, abgespalten. Diese Trichlormethylgruppen werden dabei überwiegend zu Carboxyl verseift; daneben entstehen noch unbekannte Produkte, wie P. FRITSCH und F. FELDMANN[9] am Bis-phenyltrichlormethylmethan feststellten, und was erneut zu bestätigen ist.

Die auf diesem Wege ermittelten Werte für Chlor, fielen immer etwas zu hoch aus und müssen mit dem empirischen Faktor 0,970 multipliziert werden. Der Faktor ist der Mittelwert aus einer sehr großen Anzahl von Versuchsergebnissen mit reinstem DDT, Schmelzpunkt 108° C, die nur wenig voneinander abwichen.

Die Ursache dieser Erscheinung wurde zunächst in einer geringen Chlorabspaltung aus dem Benzolring vermutet, die z. B. bei Chlorbenzol unter obigen Reaktionsbedingungen jedoch nur zu 0,21—0,24% festgestellt wurde und damit zu einer Erklärung der überhöhten Chlorwerte nicht ausreicht. Es ist deshalb an eine Auflockerung der Cl-C-Bindung im Benzolring durch den Einfluß der Trichloräthangruppe zu denken.

Inwieweit die Cl-Bestimmung noch durch die etwaige Anwesenheit des von P. MÜLLER u. a.[1] in DDT vorgefundenen und besonders leicht verseifbaren 1,1,1,2-Tetrachlor-2-phenyläthers beeinflußt wird, ist noch nicht untersucht worden.

Bestimmung von $^5/_5$ des Chlors.

Sie erfolgt nach einer der bekannten Methoden zur Bestimmung des Gesamtchlors in organischen Verbindungen (Verfahren III).

H. L. HALLER[2] bestimmt das Gesamtchlor, indem er es durch Kochen mit Natrium in Isopropanol aus DDT abspaltet. Dieses Verfahren bietet gegenüber dem von BUSCH den Vorteil, daß es ohne den verhältnismäßig teuren Palladiumkatalysator arbeitet.

Ermittlung des DDT-Gehalts.

Für die Berechnung des DDT-Gehalts legt man die nach Verfahren II durch Verseifung bei 180° C erhaltenen Chlorwerte (= $^3/_5$ des Gesamt-Chlors) zugrunde. Theoretisch gesehen ist es für den Genauigkeitsgrad der DDT-Bestimmung vorteilhafter, sich auf die Chlorwerte der Gesamtchlorbestimmung zu stützen, praktisch trifft das jedoch nicht zu. Denn das zur Herstellung der Schädlingsbekämpfungsmittel verwendete DDT

technischer Reinheit enthält einige chlorhaltige Nebenprodukte, wie 1.1.1.2-Tetrachlor-2-chlorphenyläther (siehe [1]), Dichlorphenylsulfon (siehe [10]), u. a., deren Chlorgehalt bei der Bestimmung des Gesamtchlors miterfaßt wird und einen höheren Chlorgehalt vortäuscht als dem DDT entspricht. Zwar liegen, wie oben dargelegt wurde, auch die nach Verfahren II gefundenen Chlorwerte immer etwas zu hoch, der Fehler kann jedoch durch einen Korrekturfaktor behoben werden, so daß die Bestimmungsmethode befriedigende Resultate ergibt.

Arbeitsvorschriften.

Verfahren I. Katalytische Zersetzung von DDT mit Eisenoxyd zur Bestimmung von $^1/_5$ des Cl.

Zur Bestimmung des katalytisch abspaltbaren Chlors wird eine Apparatur verwendet, wie sie im Prinzip von der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL her bekannt ist, nur wird hier die Waschflasche für die eingesaugte Luft mit 30%iger Kalilauge beschickt und der KJELDAHLsche Aufschlußkolben durch ein etwa 25 mm weites und 120 mm langes starkwandiges Reagensglas, das als Zersetzungsgefäß dient, ersetzt. Das Zersetzungsgefäß wird mit einem Gummistopfen verschlossen, der mit Zu- und Ableitungsrohr für die Gase versehen ist. Das Zuführungsrohr ist so bemessen, daß es etwa 20 mm über dem Boden des Zersetzungsgefäßes endet, während das Abführungsrohr eben durch den Stopfen ragt.

Von dem zu untersuchenden Wirkstoff werden etwa 0,7 g, bei handelsüblichen Schädlingsbekämpfungsmitteln entsprechend mehr, analytisch genau in ein etwa 3 cm hohes Becherchen von etwa 17 mm Durchmesser, das aus einem abgesprengten Reagensglas besteht, eingewogen. Dann wird eine kleine Spatelspitze (etwa 0,1 g) voll Eisenoxyd (Fe_2O_3) zugefügt und mit einem Glasstäbchen so lange durchgerührt, bis ein homogen aussehendes Gemisch entstanden ist. Das Becherchen wird samt Glasstab in das Zersetzungsgefäß gebracht und dasselbe mit dem vorerwähnten Gummistopfen verschlossen.

Nun verbindet man das Gaszuleitungsrohr mit der Waschflasche und das Ableitungsrohr mit der Vorlage, ebenfalls einer Waschflasche, die mit 25 ml 0,1 n Alkalilauge beschickt ist, und stellt das Zersetzungsgefäß in ein geeignetes Heizbad. Darauf heizt man an und erhitzt 30 min lang auf 250° C; während dieser Zeit wird ein langsamer Luftstrom durch die Apparatur gesaugt. Nach Beendigung der Zersetzung wird das Gaseinleitungsrohr des Absorptionsgefäßes mit der üblichen Sorgfalt mit destilliertem Wasser abgespült und die Lauge gleich in der Vorlage mit 0,1 n Schwefelsäure gegen Methylorange titriert.

$$\%\,\mathrm{Cl} = \frac{\text{verbrauchte ml 0,1 n Lauge} \cdot 0{,}00354}{\text{Einwaage}} \cdot 100.$$

Zur Titration wird deshalb Schwefelsäure verwendet, um in Zweifelsfällen die titrierte Lösung noch zur gravimetrischen oder potentiometrischen Chlorbestimmung einsetzen zu können.

Verfahren II. — Verseifung von DDT mit äthylenglykolischer Kalilauge. — Bestimmung von $^3/_5$ des Gesamt-Chlors.

1. *Bereitung der äthylenglykolischen 2 n Kalilauge.* Man löst etwa 135 g Kaliumhydroxyd in möglichst wenig Wasser, gießt es in 1 l Äthylenglykol und destilliert das Wasser ab. Die äthylenglykolische Lauge muß den Siedepunkt von mindestens

178° haben. Andernfalls werden die 3 Cl-Atome nicht quantitativ abgespalten. Die so erhaltene Kalilauge wird dann durch Zufügen von weiterem Äthylenglykol in bekannter Weise auf etwa Zweifach-Normalität eingestellt.

2. *Bestimmung des im Produkt enthaltenen ionogenen Chlors = $Cl_{(i)}$.* 10 g Produkt werden in Äther oder Benzin gelöst. Die Lösung wird mit 400 ml ammoniakalischem Wasser (3—4%ig) in Portionen von 100 ml ausgeschüttelt. In den vereinigten wäßrigen Auszügen wird das Chlor nach einem der bekannten Verfahren bestimmt.

3. *Bestimmung des abspaltbaren Chlors = $Cl_{(a)}$ und Berechnung des DDT.* Etwa 0,3 g Wirksubstanz, bei handelsüblichen Schädlingsbekämpfungsmitteln entsprechend mehr, werden mit 25 ml äthylenglykolischer 2 n Kalilauge 3 Std bei Siedetemperatur (178/180°) verseift. Darauf wird das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten quantitativ in einen 250 ml-Meßkolben gespült, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtriert. In 200 ml des Filtrats wird nach einem der bekannten Verfahren der Chlorgehalt bestimmt, am besten potentiometrisch.

Wenn die gefundene Menge Chlor in % Cl ausgedrückt wird, so ist

$$\% \; Cl_{(a)} = \% \; Cl - \% \; Cl_{(i)},$$

$$\% \; DDT = \frac{100}{30{,}0} \cdot [Cl - Cl_{(i)}] = 3{,}33 \cdot [Cl - Cl_{(i)}].$$

Die Ergebnisse fallen erfahrungsgemäß immer etwas zu hoch aus; sie sind mit dem empirisch ermittelten Faktor 0,970 zu multiplizieren. Der Faktor ist der Mittelwert aus den Resultaten einer großen Anzahl von Analysen, die mit reiner Substanz durchgeführt wurden.

Verfahren III. — Bestimmung des Gesamt-Chlors ($^5/_5$).

Die Bestimmung erfolgt nach einer der bekannten Methoden von: a) Busch, b) Carius oder c) Grote-Krekeler.

Bei der Bestimmung nach a) oder b) ist das ionogene Chlor vom gefundenen Wert für Gesamt-Chlor abzuziehen, bei c) nur dann, wenn es flüchtig ist.

Isolierung der Bis-chlorphenyl-essigsäure. Zur Isolierung der Bis-chlorphenyl-essigsäure wird das nach Verfahren II erhaltene Verseifungsgemisch mit Wasser verdünnt und nach dem Abkühlen mit Äther extrahiert = Ätherextrakt I. Der Extrakt wird mehrmals mit Wasser gewaschen; die Waschwässer werden zur alkalischen Lösung zurückgegeben. Dann wird die alkalische wäßrige äthylenglykolische Lösung angesäuert und erneut mehrmals mit Äther extrahiert = Ätherextrakt II, enthaltend die Bis-chlorphenyl-essigsäure. Durch Verdampfen des Äthers wird sie als Eindampfrückstand gewonnen. Er wird mehrmals aus 80%igem Alkohol umkrystallisiert und schmilzt, wenn Bis-chlorphenyl-essigsäure vorliegt, bei 166° C.

Aluminiumpulverreaktion. Etwa 0,2 g DDT werden mit einer Spatelspitze voll Al-Pulver (etwa 0,02 g)* in einem Reagensglas von 10 mm Länge und 10 mm Weite mit einem Glasstab gut vermischt. Man erhitzt nun über kleiner Flamme zum Schmelzen und steigert dann die Temperatur vorsichtig weiter. Es entweichen zunächst weiße Nebel und Salzsäure bis sich plötzlich dichte braunrote bis rotviolette Dämpfe entwickeln; man hält die Temperatur noch einige Sekunden auf dieser Höhe und nimmt dann das Reagensglas aus der Flamme. Wenn man es gegen das Licht hält, sieht man, daß sich an der Reagensglaswand eine rote bis

* Bei dem Mengenverhältnis 10: 1 verläuft die Reaktion am besten.

rotviolette ölige Substanz niedergeschlagen hat, deren Farbe meist nach einigen Minuten in Braun übergeht. Am oberen Rand der schwarz gewordenen Reaktionsmasse sieht man rote bis violette Stellen durchscheinen, die im Gegensatz zu der gefärbten öligen Substanz ihre Farbe tage- bis wochenlang behalten. Mitunter zeigt sich auch ein feiner violetter Rand über der schwarzen Reaktionsmasse. Auf diese letzteren Erscheinungen ist besonders zu achten, wenn man die Reaktion mit nur wenig Substanz (50 mg) angestellt hat. In solchen Fällen werden die roten Dämpfe meist nicht sichtbar, wohl aber die roten Stellen.

Literatur.

[1] Müller, P. u. a.: Erg. Immun.forschg. **26**, 15 (1949). — [2] Haller, H. L.: Soap and Sanitary Chemicals **1949**, 127. — [3] Stiff u. Castillo: Chem. Zbl. (Verl. Chem.) **1947**, 364. — [4] Irreverre, F., u. N. F. Sharpless: Science (Lancaster, Pa.) **102**, 304 (1945). — [5] Schlechter, M. S., u. H. L. Haller: J. Amer. Chem. Soc. **66**, 2129 (1944). — [6] Pesez, M.: Chem. Zbl. (Akad. Verl.) **1947 II**, 1168. — [7] Vogelenzang u. van der Sande: Seifensiederzeitung **1947**, 176. — [8] Gunther, F. A.: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 149 (1945). — [9] Fritsch, P., u. F. Feldmann: Lieb. Ann. **306**, 72 (1899). — [10] Riemschneider, R.: Die Pharmazie, 2. Beiheft 1947.

Dr. E. Weber, Witten-Ruhr, Pferdebachstr. 72.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz (Vorstand: Prof. Dr. A. Musil).

Thioformamid in der quantitativen Analyse.

I. Die Bestimmung des Arsens.

Von

E. Gagliardi und A. Loidl.

(Eingegangen am 29. September 1950.)

Auf der Suche nach Stoffen, die das Einleiten von gasförmigem Schwefelwasserstoff in die Reaktionslösung ersetzen und die damit verbundenen Nachteile größtenteils aufheben könnten, wurde unter anderem Thioformamid in saurer und alkalischer Lösung mit Erfolg zur Anwendung gebracht. Thioformamid läßt sich leicht aus Formamid und Phosphorpentasulfid darstellen. Das Agens wird in wäßriger, etwa 10%iger Lösung angewendet. Durch seinen Zerfall bildet sich Schwefelwasserstoff in statu nascendi, die Sulfide fallen rasch in einer sehr gut filtrierbaren und gut auswaschbaren Form aus. Geruch nach Schwefelwasserstoff tritt während der Umsetzung mit Thioformamid nicht auf; lediglich die Vollständigkeit einer Fällung wird durch Vorwalten eines leichten Schwefelwasserstoff-Geruches über der Lösung erkannt. Sämtliche Arbeiten können ohne Benutzung eines Abzuges durchgeführt werden. Wenige Milliliter Thioformamid-Lösung genügen zur quantitativen Sulfidfällung.

Von verschiedenen Autoren wurden bereits andere organische Thioverbindungen als Ersatz für gasförmigen Schwefelwasserstoff vorgeschlagen. R. Schiff und N. Tarugi[1] empfahlen Thioessigsäure, bei deren Anwendung aber nach F. Dietze[2] ein Geruch auftritt, der nicht viel weniger unangenehm ist als der des Schwefelwasserstoffs. Das Reagens ist außerdem recht teuer. K. Chalupny und K. Breisch[2] ersetzen Na_2S bei Cd-Zn-Trennungen durch Thioharnstoff. Sie verweisen auf die Möglichkeit, durch Zugabe von festem Thioharnstoff und nachfolgenden Zerfall eine Dosierung von S''-Ionen herbeizuführen. Der Zerfall des Thioharnstoffs tritt aber nur in alkalischer Lösung ein. Iwanow[4] verwendet erstmals Thioacetamid zum Nachweis von Schwermetallen in pharmazeutischen Präparaten. N. W. Wawilow[5] arbeitet mit Thioacetamid eine Farbreaktion für Wismut aus. Vor kurzem haben H. Barber und E. Grzeskowiak[5] Thioacetamid für die qualitative Analyse vorgeschlagen. Sie weisen dabei auf folgende Vorteile hin : Kaum eine Geruchsbelästigung, rasche Bildung der Niederschläge, Billigkeit und leichte Reindarstellung des Präparates. In jüngster Zeit haben H. Flaschka und H. Jakobljevich[7] Thioacetamid mit Erfolg in die quantitative Analyse eingeführt.

In den folgenden Arbeiten sollen nun sichere Fällungsbedingungen für Einzelbestimmungen sowie Gesichtspunkte für Trennungen angegeben werden; auch wird es unter anderem Aufgabe sein, neue Momente gegenüber den Fällungen mit Thioacetamid anzuführen.

Versuche.

Lösungen.

Reagens: Thioformamid wurde in ca. 10%iger wäßriger Lösung angewendet. Die Lösung ist fast geruchlos und in dunkler Flasche gut verschlossen längere Zeit haltbar. Etwa nach einiger Zeit abgeschiedener Schwefel wird vor der Benutzung des Reagenses abfiltriert.

Arsen(III)-Lösung. As_2O_3 p. a. wurde eingewogen, in verdünnter HCl gelöst und mit Wasser auf bekanntes Volum gebracht. Eine Kontrolle des Titers wurde mit $KBrO_3$-Lösung durchgeführt.

Arsen(V)-Lösung. $Na_2HAsO_4 \cdot 7\ H_2O$ p. a. wurde eingewogen, gelöst und mit Wasser auf bekanntes Volum gebracht. Der Titer wurde durch Fällung mit Magnesiamixtur als $MgNH_4AsO_4 \cdot 6\ H_2O$ und nachfolgendes Glühen zu $Mg_2As_2O_7$ überprüft.

Bestimmung des dreiwertigen Arsens als As_2S_3.

Die Fällung des As(III) mit H_2S erfolgt nach Freitag[8] zweckmäßig aus salzsaurer Lösung in der Kälte.

Wir haben mit Thioformamid kalt und heiß gefällt und festgestellt, daß man bei der Heißfällung günstigere Resultate erhält als bei der Fällung in der Kälte. Die Heißfällung ist also vorzuziehen.

Man macht die Arsen(III)-Lösung mit Salzsäure ungefähr 1 n, erhitzt auf 70 bis 80° und setzt die Thioformamid-Lösung mittels einer Pipette zu. Bei Anwendung eines Rührwerkes — es genügt auch Rühren mit einem Glasstab — ist die Fällung

nach 10 min beendet. Der Niederschlag ballt sich zusammen, die Lösung über dem Niederschlag muß klar sein. Über der Lösung soll als Zeichen der vollständigen Fällung leichter H_2S-Geruch wahrnehmbar sein. Man filtriert noch heiß durch einen A_2-Porzellanfiltertiegel, wäscht mit reinem kalten Wasser soweit wie möglich Cl'-frei und trocknet Tiegel + Niederschlag bei 115° im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz. Die Fällung bei Zimmertemperatur benötigt — bei Anwendung eines Rührwerkes — bis zum Klarwerden der Lösung über dem Niederschlag ca. 50—60 min, auch liegen die erhaltenen Werte ungünstiger als bei Heißfällung.

Die Resultate sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Sie sind genauer als bei der Fällung des Arsens(III) mit Thioacetamid.

Tabelle 1.

Bestimmung von Arsen(III) als As_2S_3 nach Fällung aus n salzsaurer Lösung.

Fällung bei 70—80°				Fällung bei Zimmertemperatur			
mg As_2S_3		Differenz		mg As_2S_3		Differenz	
gegeben	gefunden	in mg	in %	gegeben	gefunden	in mg	in %
55,7	55,8	+ 0,1	+ 0,18	55,7	55,9	+ 0,2	+ 0,36
104,6	104,9	+ 0,3	+ 0,29	111,3	111,9	+ 0,6	+ 0,54
111,3	111,4	+ 0,1	+ 0,09	167,0	167,7	+ 0,7	+ 0,42
139,2	139,4	+ 0,2	+ 0,15	194,8	195,3	+ 0,5	+ 0,26
167,0	167,4	+ 0,4	+ 0,24	300,6	301,3	+ 0,7	+ 0,23
194,9	195,5	+ 0,6	+ 0,30				
222,6	223,2	+ 0,6	+ 0,27				
278,3	278,6	+ 0,3	+ 0,11				

Bestimmung des fünfwertigen Arsens als As_2S_5.

Die Lösung, die das gesamte Arsen in fünfwertiger Form enthält, wird mit Salzsäure ungefähr 6 n gemacht und auf 70° erhitzt. Man gibt nun genügend Thioformamid-Lösung in einem Gusse zu. Es entsteht sofort eine milchig weiße Trübung der Lösung, die aber bald in Gelb übergeht; nach kurzer Zeit bildet sich der schön citronengelb gefärbte Sulfidniederschlag. Die Lösung wird vom Augenblick der Thioformamid-Zugabe unter beständigem Umrühren — am einfachsten mit Hilfe eines Rührwerkes — auf 70° gehalten, bis die über dem Niederschlag befindliche Lösung klar erscheint. Dies ist nach etwa 20—30 min der Fall. Man filtriert sofort durch einen A_2-Tiegel und achtet darauf, daß der Niederschlag während der Filtration nicht trocken gesaugt wird.

Tabelle 2.

Bestimmung von Arsen(V) als As_2S_5 nach Fällung aus 6 n salzsaurer Lösung.

Fällung bei 70°				Fällung bei Zimmertemperatur			
mg As_2S_5		Differenz		mg As_2S_5		Differenz	
gegeben	gefunden	in mg	in %	gegeben	gefunden	in mg	in %
62,0	62,1	+ 0,1	+ 0,16	60,9	60,7	— 0,2	— 0,33
62,0	62,0	0,0	0,00	152,1	152,5	+ 0,4	+ 0,27
136,5	136,8	+ 0,3	+ 0,23	153,6	153,0	— 0,6	— 0,40
167,5	168,3	+ 0,8	+ 0,48	298,1	297,2	— 0,9	— 0,28
168,1	168,2	+ 0,1	+ 0,06	304,3	305,9	+ 1,6	+ 0,54
310,1	311,3	+ 1,2	+ 0,37	304,3	305,1	+ 0,8	+ 0,27

Gewaschen wird mit reinem kalten Wasser bis zur Chlor-Freiheit des Filtrates. Auch hier ist ein Trockensaugen des Niederschlags zu vermeiden. Man trocknet schließlich bei 105° bis zur Gewichtskonstanz. Der Niederschlag entspricht der Formel As_2S_5.

Vergleichsweise wurden auch Fällungen bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die erhaltenen Resultate sind in Tab. 2 (S. 35) zusammengefaßt.

Zusammenfassung.

Thioformamid erwies sich als brauchbares Reagens zur quantitativen Fällung von As_2S_3 und As_2S_5 aus salzsaurer Lösung. Die Sulfide fallen rasch, sind gut filtrierbar und lassen sich mit reinem Wasser auswaschen. Man wägt nach dem Trocknen bei 105—115° als As_2S_3 bzw. As_2S_5. Bei der Bestimmung von 55—278 mg As_2S_3 ergaben sich maximale Plusfehler von 0,36%, wenn bei 70° gefällt wurde; bei Fällungen von As_2S_3 bei Zimmertemperatur überschreiten die Plusfehler nicht 0,5%. Arsen(V) wird aus 6 n salzsaurer Lösung gefällt. Bei der Bestimmung von 62—310 mg As_2S_5 liegen die größten Abweichungen bei + 0,52%, wenn die Fällung bei 70° vorgenommen wurde und bei + 0,55%, wenn man bei Zimmertemperatur fällte. Die Methode der Thioformamidfällung erlaubt rasches und sicheres Arbeiten ohne Geruchsbelästigung. Das Reagens ist leicht herstellbar. Weitere Untersuchungen über die Anwendbarkeit von Thioformamid zu Einzelfällungen und Trennungen sind im Gange.

Literatur.

[1] Schiff, R., u. N. Tarugi: Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 3437; Gazz. chim. ital. **24**, 551; **25**, 341; vgl. diese Z. **34**, 456 (1895); **36**, 688 (1897). — [2] Dietze, F.: Pharm. Ztg. **43**, 104; vgl. diese Z. **39**, 653 (1900). — [3] Chalupny, K., u. K. Breisch: Chem. Ztg. **45**, 349 (1924); vgl. diese Z. **93**, 463 (1933). — [4] Iwanow, F.: Chem. Zbl. **1935** II, 883. — [5] Wawilow, N. W.: Chem. Zbl. **109**, II, 1093 (1938); vgl. diese Z. **118**, 112 (1939/40).— [6] Barber, H., u. E. Grzeskowiak: Analytic. Chemistry. **21**, 192 (1949).— [7] Flaschka, H., u. H. Jakobljevich: (Diss. Univ. Graz) 1950, Analytica Chimica Acta, (im Druck). — [8] Freitag, M.: Diss. T. H. München 1910, aus E. Brennecke: H_2S als Reagens in der Quant. Analyse S. 194, F. Enke, Stuttgart 1939.

Dr. E. Gagliardi, Institut für anorg. und anal. Chemie der Universität Graz, Universitätsplatz 1.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Literatur. Burk, R. E., und O. Grummitt: Recent Advances in Analytical Chemistry. Band VII der Reihe: Frontiers in Chemistry. 209 S. mit 93 Abb. Interscience Publishers, Inc. New York, Interscience Publishers Ltd. London 1949. Preis geb. $ 4,50.

Zunächst behandelt I. M. Kolthoff in einem Beitrag von 30 S. amperometrische Titrationen, Polarographie und Voltametrie. Anschließend bespricht J. H. Yoe auf 17 S. Fragen der anorganischen Analyse mit organischen Reagenzien, wobei z. B. organische Lösungsmittel und Waschflüssigkeiten, oxydierende und reduzierende Stoffe, Indikatoren usw. besprochen werden. Sodann erörtert derselbe Verfasser auf 19 S. einige neuere organische Reagenzien für colorimetrische und gewichtsanalytische Zwecke. Beschrieben werden Verfahren für Silber, Palladium, Eisen, Titan, Wolfram. Sodann berichtet O. Beeck auf 32 S. über die analytische Anwendung der Infrarot-Spektroskopie. Zunächst werden die benutzten Apparate beschrieben und anschließend ihre Anwendung bei qualitativen und quantitativen Untersuchungen in der Ölindustrie. Auf 53 S. erörtert ferner J. Hiller die Frage der Anwendung des Elektronenmikroskops für mikroanalytische Zwecke, auf 25 S. Fr. D. Rossini die Fraktionierung, Reinigung und Analyse von Kohlenwasserstoffen. Zum Abschluß berichtet J. A. Hipple auf 21 S. über massenspektrometrische Analysen.

Alle Beiträge behandeln die letzten Erfahrungen der einzelnen Gebiete unter ausführlicher Wiedergabe der Literatur. Sie werden daher für weite Kreise von Interesse sein.

Biltz-Klemm-Fischer: Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie. Völlig neu bearbeitet von Wilhelm Klemm und Werner Fischer. 42. bis 44. Auflage. X, 204 S. mit 24 Abb. Verlag Walter de Gruyter & Co, Berlin 1949. Preis geb. DM 7,80.

Das Buch hat zahlreiche Chemiker seit 1898 bei ihrer Ausbildung unterstützt und damit bewiesen, daß es für diesen Zweck ausgezeichnet geeignet ist. Die neuen Auflagen haben gegenüber den früheren nur geringe Veränderungen aufzuweisen, da nach Ansicht der Verfasser bei den zur Zeit bei den Hochschulen noch bestehenden schwierigen Arbeitsbedingungen die Durchführung der Versuche als Reagensglasversuche sich besonders bewährt hat. Durch die überaus sorgfältige Verbindung zwischen zweckmäßig ausgewählten Versuchen und klaren Einführungen in die theoretischen Vorstellungen wird auch weiterhin das Buch ein beliebter Ratgeber für die Studierenden der Chemie sein.

Römpp, Hermann: Chemie der Metalle. 5. Auflage. 323 S. mit 4 Farbtafeln, 16 Schwarztafeln und 32 Textabbildungen. Kosmos, Gesellschaft der Naturfreunde; Stuttgart: Franckhsche Verlagsbuchhandlung, 1949. Preis Halbleinen DM 15,—.

Nach einem allgemeinen Teil, in dem die Begriffe Atom, Metall, Legierung erörtert werden sowie Angaben über die elektrische Leitfähigkeit, Korrosion, Gießverfahren und Materialprüfung gemacht werden, erfolgt in einem speziellen Teil die Besprechung der verschiedenen Metalle. Im einzelnen werden besprochen Name, Geschichtliches, Verarbeitung, Darstellung, Eigenschaften, Verwendung sowie einfache Versuche zum Nachweis oder zur Betonung einzelner Eigenschaften. Die Darstellung ist bewußt einfach, vielfach feuilletonistisch. Dabei wird aber in geschickter Weise eine große Zahl von Tatsachen vermittelt und ein guter Überblick auch über die neuzeitliche Verwendung der Metalle gegeben. Das Buch wird sich in dem Leserkreis, für den es bestimmt ist, viele Freunde erwerben.

Jander, G., und Hildegard Wendt: Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum (einschließlich der quantitativen Analyse). XVI, 450 S. mit 50 Abb. und einer mehrfarbigen Spektraltafel. Leipzig: S. Hirzel Verlag 1950. Preis geb. DM 12,30.

Die Darstellung zerfällt in einen qualitativ-präparativen und einen quantitativen Teil, wobei an zahlreichen Stellen theoretische Erörterungen eingestreut wurden. Nach Besprechung der einzelnen analytischen Gruppen schließt der I. Abschnitt mit einem systematischen Gang der Analyse. Im II. Teil werden

Gravimetrie, Elektrogravimetrie, Maßanalyse und Gasanalyse besprochen. Abschließend wird die vollständige quantitative Analyse einiger Mineralien und Legierungen abgehandelt. Das Buch ist seinem Inhalt nach nicht für den Vollchemiker gedacht, sondern wendet sich an alle Studierende naturwissenschaftlicher Fächer, welche Chemie in etwas umfangreicherem Maße benötigen, wie Lehramtsanwärter, Biologen, Physiker usw. Bei der großen eigenen Erfahrung der Verfasser in theoretischer wie praktischer Hinsicht ist ein Werk entstanden, das trotz der nicht eben geringen Zahl ähnlicher Bücher warm begrüßt werden kann. Es darf erwartet werden, daß diese Einführung ein Standardwerk zur Ausbildung zahlreicher Studierender der erwähnten Disziplinen sein wird. Auf engem Raum ist eine Fülle von Tatsachen und Zahlen verarbeitet, die in klarer und präziser Darstellung dem Benutzer vermittelt werden. Von besonderem Wert sind die ausführlichen theoretischen Erörterungen. Die Neuerscheinung wird sicherlich weite Verbreitung finden.

Müller, E.: Elektrochemisches Praktikum. Bearbeitet und ergänzt von H. Reuther. 8. Aufl. XV, 366 S. mit 102 Abb., 11 Skizzen und 35 Schaltskizzen. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1950. Preis geb. DM 14,—.

Das seit etwa 4 Jahrzehnten vorliegende Buch hat durch immer wieder notwendig werdende Neuauflagen[1] seinen Wert für die Ausbildung der Studierenden erwiesen. Die neue Auflage ist wesentlich erweitert und ergänzt durch die ausführliche Besprechung der theoretischen Grundlagen. So wurde z. B. die neuzeitliche Elektrolyttheorie eingearbeitet, wobei mathematische Ableitungen nur in geringem Umfange Benutzung fanden. Ferner wurde die p_H-Messung eingehend behandelt, während von der Besprechung polarographischer Analysenverfahren Abstand genommen wurde. Außerdem wurden einige Versuche über die Überspannung und die elektrolytische Leichtmetalloxydation neu aufgenommen. Schließlich wurden an zahlreichen Stellen Veränderungen und Verbesserungen kleineren Ausmaßes eingefügt. So ist das Buch unter Wahrung seiner bekannten vorbildlichen Darstellung weitgehend auf den heutigen wissenschaftlichen Stand gebracht und wird daher auch weiterhin bei der Ausbildung der Studierenden wertvolle Hilfe leisten.

Kruhme, H. unter Mitarbeit von H. Grathwohl: Mit Becherglas und Bunsenbrenner. Fachkunde für Laboranten und Chemiewerker. Braunschweig, Berlin, Hamburg, Kiel: Georg Westermann 1950. Bd. I: Arbeiten mit Flüssigkeiten. 142 S. mit 206 Abb., 2. Aufl. Steifbroschiert DM 5,60. Bd. II: Arbeiten mit Gasen und festen Stoffen. 152 S. mit 139 Abb., 2. Aufl. Steifbroschiert DM 5,80.

Die Bücher sollen dem Nachwuchs der chemischen Laboratorien sowohl in der Praxis wie auch im Unterricht an den Berufs- und Fachschulen als geeignete Lehrunterlage dienen. Unter Beigabe zahlreicher meist ausgezeichneter Abbildungen aus den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen wird der Lehrling mit den Eigenschaften der gebräuchlichen Stoffe sowie der Verwendung der zahlreichen Apparate bekannt gemacht, die in der Praxis angewendet werden. Der Unfallverhütung wird dabei besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Getrennt nach den Arbeiten mit Flüssigkeiten, Gasen und festen Stoffen entsteht dabei eine Darstellung, die als sehr gelungen bezeichnet werden kann. Auf die Grundbegriffe der Chemie wird bewußt nur in geringem Umfange eingegangen. Jeder angehende Chemiker wird die Bücher mit Nutzen lesen. A. Gehring.

Neue analytische Verwendungen komplexbildender Substanzen, von G. Schwarzenbach[2] „Komplexone" genannt, erörtert R. Přibil[3]

[1] 7. Aufl. vgl. diese Z. **129**, 165 (1949).

[2] Helv. Chim. Acta **28**, 828, 1133 (1945); **29**, 364, 811, 1338 (1946); **31**, 331, 456 459, 678 (1948); Chimia **56**, 2 (1948).

[3] Coll. československ. chem. Commun. **14**, 320 (1949).

und weist besonders auf die Abkömmlinge der Iminoessigsäure $NH(CH_2COOH)_2$ (a) hin, z. B. $N(CH_2COOH)_3$ (b) Nitriltriessigsäure, $C_4H_3O_3N_3(CH_2COOH)_2$ (c) Uramildiessigsäure. $C_2H_4N_2(CH_2COOH)_4$ (d) Äthylendiamintetraessigsäure, $C_6H_5N(CH_2COOH)_2$ (e) Phenylimindiessigsäure. Dreiwertiges Kobalt gibt mit (d) sehr stabile Komplexe, was die cerimetrische Bestimmung von Kobalt(II) allein oder auch in Gegenwart von Mangan(II) ermöglicht[1]. Bestimmungsmethoden für Mangan neben Kobalt ergeben sich aus der verschieden großen Beständigkeit der Kobalt- und Mangan-Komplexe mit (d). Die intensiv gefärbten Komplexsalze von Co, Cr und Mn mit (d) ermöglichen photocolorimetrische Einzelbestimmungen dieser Metalle. Die maskierende Wirkung auf störende Elemente läßt sich bei Tüpfelreaktionen ausnützen z. B. beim Nachweis von Co in Gegenwart von Ni mit Na_2S, beim Nachweis von Mn in Gegenwart von Co und Ni mit H_2O_2 und beim Nachweis von Mg mit Titangelb in Gegenwart von Cd, Co, Ni, Cr usw. Die verschiedene Beständigkeit der Komplexe ermöglicht quantitative Trennungen z. B. Co-Ni, Mn-Ni + Co sowie quantitative Bestimmungen von Mo, W, U, Be, Bi in Gegenwart anderer Elemente. Nähere Angaben über alle diese Verfahren stellt der Verfasser in Aussicht. H. Zellner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Literatur. Brunck-Lissner: Quantitative Analyse. 2. Aufl., bearbeitet von A. Lissner. VIII, 206 S. mit 11 Abb. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1950. Preis gebunden DM 9,—, broschiert DM 7,50.

Das Buch vermittelt die Arbeitsweise, wie sie von Clemens Winkler begründet, von O. Brunck weiter entwickelt wurde und von A. Lissner in Freiburg fortgeführt wird. Alle Methoden wurden auf ihre Zuverlässigkeit geprüft, wobei bevorzugt die klassischen Methoden herangezogen wurden, da sie nach Ansicht der Verfasser in neuzeitlicher Form durchaus ihre praktische Bedeutung behalten haben. In der 2. Aufl. wurden einige Verfahren ergänzt, vor allem wurden die theoretischen Grundlagen der einzelnen Methoden vor der praktischen Durchführung besprochen. Bei einer späteren Neuauflage wäre eine weitere Ausgestaltung dieser Ausführungen zu begrüßen. Die Darstellung zeigt in allen Teilen die ausgezeichnete Beherrschung des Stoffes und die „Kunst" der Analyse, so daß es selbst für Erfahrene ein Genuß ist, bestimmte Abschnitte zu lesen. So wird das Ziel, Studierende in die Praxis der quantitativen Analyse einzuführen, voll erreicht und das Buch wird weite Verbreitung finden.

Die Anordnung des Inhaltes ist unverändert geblieben. Zunächst werden in einem allgemeinen Teil die wichtigsten Operationen und die benötigten Geräte beschrieben. Dann erfolgt in einem speziellen Teil die Besprechung der bei den einzelnen Elementen empfohlenen Methoden, wobei die einzelnen Elemente nach analytischen Gruppen angeordnet wurden. Am Schluß jeder Gruppe wird die Trennung der einzelnen Elemente besprochen. Dabei wurde vor allem die Untersuchung von Erzen und Mineralien in den Vordergrund gerückt, von einer Erörterung technischer Methoden für spezielle Produkte wurde Abstand genommen.

A. Gehring.

[1] Vgl. diese Z. **132**, 58 (1951).

Magnesium, Calcium. *Zur alkalimetrischen Bestimmung des Magnesiumoxyds in Magnesia usta* löst man die Probe nach E. J. Dundur und B. A. Bežan[1] in Schwefelsäure, trennt von Calciumsulfat, neutralisiert die Lösung zur Abscheidung von Aluminium- und Eisenhydroxyd mit Calciumcarbonat auf p_H 7,5 und titriert Magnesium in der Lösung.

1,2 g Magnesia werden in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 15—20 ml destilliertem Wasser, 10 ml 6 n Schwefelsäure und 3 Tropfen Salpetersäure (1,4) übergossen. Das Gemisch wird bis zur vollständigen Auflösung gekocht. Man versetzt die Lösung mit 2—3 Tropfen Methylrot-Lösung, neutralisiert mit 10%iger Natronlauge, säuert mit 5—7 Tropfen 6 n Schwefelsäure an, erwärmt bis zur vollständigen Auflösung der Hydroxyde, neutralisiert mit 0,1—0,05 g Calciumcarbonat und kocht 2—3 min lang. Die Flüssigkeit wird in einen 250 ml-Meßkolben filtriert und mit Wasser bis zur Marke verdünnt. Danach filtriert man wieder, erhitzt 50 ml Filtrat zum Sieden, fügt unter Rühren 40 ml 0,33 n Natronlauge zu, überführt das Gemisch in einen 200 ml-Meßkolben, verdünnt mit Wasser bis zur Marke, filtriert durch doppeltes Filter, bringt 50 ml Filtrat in einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben und titriert den Alkaliüberschuß mit 0,33 n Salzsäure zurück.

A. Trofimow.

Zur Schnellbestimmung von Magnesium in Calcium-Magnesiumcarbonaterzen fällen S. C. Sane und M. S. Telang[2] die mit Natronlauge neutralisierte salzsaure oder salpetersaure Lösung mit Kalkwasser und titrieren dessen Überschuß zurück.

Bei *manganfreiem* Material wird in einem aliquoten Teil der schwach salzsauren Lösung die zur Neutralisation erforderliche Menge 0,5 n Natronlauge durch Titrieren mit dieser Lauge gegen Methylrot in Gegenwart von Ammoniumchlorid bestimmt. Eisen und Aluminium verbrauchen ebenfalls Lauge. Der zur Bestimmung des Magnesiums dienende Anteil wird in einem Erlenmeyer-Kolben mit der so bestimmten zur Neutralisation erforderlichen Menge Natronlauge — ohne Methylrot- und Ammoniumchloridzusatz — und nach schnellem Durchmischen so rasch wie möglich mit Kalkwasser von bekanntem Titer in geringem Überschuß versetzt. Man verschließt mit einem mit Bunsenventil versehenen Gummistopfen und kocht 1—2 min. Nach raschem Abkühlen füllt man in einem 250 ml-Meßkolben mit kohlendioxydfreiem Wasser zur Marke auf und titriert in einem aliquoten Teil des Filtrates mit 0,05 n Salzsäure gegen Phenolphthalein den Überschuß an Kalkwasser.

Bei *Gegenwart von Mangan* wird dieses vor der Bestimmung mit Natriumperoxyd, zusammen mit Eisen und Aluminium, nach L. R. Williams[3] aus der *salpetersauren* Lösung ausgefällt.

Die spektrophotometrische Bestimmung von Magnesium mit Titangelb gibt nach H. A. J. Pieters, W. J. Hanssen und J. J. Geurts[4] unter folgenden Bedingungen auf 0,02 mg Mg genaue Resultate bei einer Gesamtmenge von bis zu 2 mg Mg. Man photometriert am besten bei 534 mμ und verwendet als Schutzkolloid für den Farblack eine Mischung von 10 ml 2%iger Stärkelösung mit 10 ml Glycerin auf 100 ml Meßlösung, welche nach 40 min reproduzierbare Werte gibt. Die Farbintensität bleibt dann 3 Std konstant. Da die Natronlauge-Menge die Absorption

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **15**, 1471 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 618 (1949).
[3] Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **18**, 542 (1946).
[4] Analytica Chimica Acta **2**, 241 (1948).

etwas beeinflußt, muß sie stets gleichgehalten werden. Das gleiche gilt auch für das Titangelb; sobald dieses im Überschuß vorhanden ist, ist die Extinktion eine lineare Funktion des Magnesiumgehaltes. Die farbvertiefende Wirkung von Calcium erreicht bei 10 mg ihren Höhepunkt, so daß der durch dieses Ion verursachte Fehler durch einen konstanten Zusatz davon ausgeschaltet werden kann. In Lösungen mit 10 mg Calcium in 100 ml Meßlösung benötigt man 10 mg Titangelb, wenn bis zu 2 mg Magnesium zugegen sind. Zahlreiche Kurventafeln erläutern diese und weitere Einzelergebnisse der Untersuchungen.

Zur Magnesiumbestimmung in *Trinkwasser* versetzt man die bis zu 2 mg Magnesium enthaltende, höchstens 50 ml betragende Probe in einem 100 ml-Meßkolben mit 5 ml einer 2 g/l Calcium enthaltenden Calciumchloridlösung, 10 ml Glycerin, 10 ml Stärkelösung (20 g/l), 10,0 ml Titangelblösung (1 g/l) und 10 ml 2,0 n Natronlauge, wobei man nach jedem Zusatz durchmischt. Nach dem Auffüllen mit dest. Wasser zur Marke mischt man und photometriert nach 1 stdg Stehen gegen Blindlösung. Bis 0,05 mg Aluminium, 0,05 mg Eisen, 5 mg Phosphorsäure, 0,5 mg Kieselsäure in 100 ml der Meßlösung mit 0—2 mg Magnesium stören nicht. Die Titangelb- und Stärkelösung müssen täglich frisch bereitet werden.

Bei der *visuell-colorimetrischen* Ausführung des obigen Verfahrens zur *Bestimmung von Magnesium in Wasser* soll nach H. A. J. Pieters[1] der Magnesiumgehalt in 100 ml Meßlösung 1 mg nicht überschreiten. Die Genauigkeit der colorimetrischen Methode ist etwa 5%. Bezüglich der störenden Ionen gilt das gleiche wie für das spektrophotometrische Verfahren.

Zur *Herstellung der Vergleichslösungen* bereitet man eine Standardlösung von Magnesiumsulfat mit 0,10 mg Magnesium im ml und gibt davon steigende Mengen bis 10,0 ml in einen 100 ml-Meßkolben. Nach Verdünnen auf 45 ml setzt man nacheinander unter jeweiligen Umschwenken 10 ml Calciumchloridlösung mit 1 g Calcium/l, sowie die übrigen für die Bestimmung erforderlichen Reagenzien zu und entnimmt der auf 100 ml aufgefüllten Meßlösung 25 ml. Diese werden mit dest. Wasser auf 100 ml verdünnt und damit die in gleicher Weise bereitete Probenlösung verglichen. Die Magnesiumstandardlösung ist nicht haltbar und muß deshalb immer frisch bereitet werden.

Zur *Ausschaltung der durch Kupfer verursachten Farbschwächung*[2] bei der colorimetrischen Bestimmung von Magnesium mit Titangelb setzen A. E. Willson und J. W. Wander[3] auf je 5 ml Untersuchungslösung mit größenordnungsmäßig 15 γ Magnesium 0,1 ml 5%ige Kaliumcyanidlösung zu. Die Standardlösungen enthalten den gleichen Zusatz sowie 8 γ Kupfer(-Ion); diese Menge genügt, da die Wirkung über 8 γ kaum noch steigt.

E. Abrahamczik[4] entfernt vor der *colorimetrischen Bestimmung von Magnesium mit Titangelb* einen Teil der störenden Elemente durch Ausschütteln mit Acetylaceton. Der störende Einfluß des Calciums wird wie bei den obigen Arbeitsweisen durch Zugabe eines Überschusses an Calciumchloridlösung ausgeschaltet.

---

[1] Analytica Chinica Acta **2**, 409 (1948).
[2] Otto, E. B. und C. E. Otto, Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **13**, 65 (1941).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 195 (1950).
[4] Angew. Chem. **61**, 96 (1949).

Für die Abtrennung der Metalle werden die auf Magnesium zu untersuchenden Lösungen mit Natriumhydrogencarbonat im Überschuß versetzt und dann mit einer Lösung von 1 Teil Acetylaceton in 4 Teilen Tetrachlorkohlenstoff — die Lösung muß schwerer sein als Wasser — ausgeschüttelt; mit zwei Ausschüttelungen ist die Hauptmenge der störenden Metalle entfernt. Eine an der Grenzfläche der beiden Phasen auftretende Haut von festen Ausscheidungen muß bei der wäßrigen Phase bleiben. Man schüttelt dann den Rest der Metallacetylacetonverbindungen mit Tetrachlorkohlenstoff aus, säuert vorsichtig (Kohlendioxyd-Entwicklung!) an und extrahiert den größten Teil des zuvor in der Enolform in die wäßrige Lösung gegangenen Acetylacetons. Die letzten Reste davon werden durch Zusatz von wenig Bromwasser zerstört; da hierbei eine Verbindung mit Tränengaswirkung entsteht, ist diese Art der Beseitigung für größere Mengen Acetylaceton nicht zu empfehlen. Den Bromüberschuß bindet man z. B. mit Natriumsulfit.

Die Magnesiumlösung wird in einem 50 ml-Meßkolben mit 5 ml 1%iger Stärkelösung versetzt, die das Ausfallen von $CaCO_3$ und $Mg(OH)_2$ verhindert. Dann fügt man 2 ml 2%iger $CaCl_2$-Lösung zu und genau gemessene Mengen der 0,05%igen Titangelblösung und zwar je nach Magnesium-Menge 0,10, 0,50 oder 10,0 ml Farbstofflösung. Man macht mit 4 ml 2 n Natronlauge alkalisch, füllt zur Marke auf und mißt die Farbe mit dem Pulfrich-Photometer mit Filter S 53 gegen gleichartig hergestellte Blindlösung. Der Magnesiumgehalt wird einer unter genau gleichen Bedingungen aufgestellten Eichkurve entnommen.

A. Eichler.

M. Bourson und Susanne Fayette[1] benutzen das colorimetrische Verfahren mit Thiazolgelb zur *Schnellbestimmung von Magnesiumgehalten von 0—1,5% in Aluminiumlegierungen.* Die Färbung ist dem Mg-Gehalt der zu untersuchenden Lösung proportional.

Für die colorimetrische Bestimmung werden benötigt: Kaltgesättigte $CaSO_4$-Lösung, 1%ige wäßrige Stärkelösung und 0,05%ige wäßrige Thiazolgelblösung sowie als Standardlösung eine Lösung von 1 g $MgSO_4 . 2H_2O$ in 1000 ml Wasser (1 ml = 0,0001 g Mg). Der Titer dieser Lösung wird gewichtsanalytisch bestimmt.

Zur Bestimmung des Mg wird 1 g der Aluminiumlegierung in einer 300 ml fassenden Silberschale mit Deckel durch 8 g NaOH und 20 ml einer 50%igen NaCN-Lösung bei schwachem Erwärmen zersetzt. Wenn alles zersetzt ist, wird mit 60 ml heißem Wasser verdünnt, filtriert und der Rückstand mit heißem Wasser gewaschen. Man löst ihn von dem Filter mit 20%iger H_2SO_4 in einen 500 ml-Meßkolben und wäscht das Filter mit heißem Wasser aus. Ein bei Si-reichen Legierungen verbleibender dunkler Rückstand beeinträchtigt die Bestimmung des Magnesiums nicht. Man ergänzt zur Marke und füllt je 25 ml (entsprechend etwa 0,050 g der Legierung) in zwei 250 ml-Bechergläser. In ein drittes Becherglas kommen 25 ml Wasser, die mit einigen Tropfen 20%iger Schwefelsäure schwach angesäuert sind. Zu jeder Lösung werden 10 ml Stärkelösung hinzugefügt, dann wird mit 20%iger Sodalösung tropfenweise versetzt, bis die Lösung eine schwache Rosafärbung annimmt. Mit einigen Tropfen 20%iger Schwefelsäure wird die Färbung wieder fortgenommen. Sodann werden 20 ml $CaSO_4$-Lösung und 5 ml Thiazolgelb-Lösung (sehr genau abgemessen) hinzugesetzt. Man mischt gut und fügt noch 25 ml 20%iger Sodalösung zu. Die Flüssigkeit in den beiden Bechergläsern, in denen die Mg-Lösung enthalten ist, färbt sich rosarot, die in dem Becherglas, die kein Mg enthält, wird orangefarben. Zu dieser Lösung wird nun aus einer Bürette soviel der Standard-Mg-Lösung hinzugefügt, bis die Lösung die gleiche

[1] Chim. anal. **31**, 33 (1949).

rosarote Färbung aufweist, wie die beiden anderen Lösungen. Der Farbenvergleich muß schnell durchgeführt werden. 1 ml der Mg-Salzlösung entspricht 0,02% Mg. Die Bestimmung ist sehr zuverlässig; als größte Fehler wurden +0,03 und —0,10% Mg festgestellt. Bei Legierungen, die mehr als 0,90% Mangan enthalten, muß eventuell H_2SO_4 an Stelle von Natronlauge als Lösungsmittel verwendet werden. In diesem Falle färbt sich die Lösung nach Zusatz von 25 ml der 20% igen Sodalösung braun. Man fügt zu der von Mg-Salz freien Vergleichslösung noch Mn-Salzlösung (1 ml = 0,0001 g Mn), bis gleiche Braunfärbung wie in der zu analysierenden Lösung vorhanden ist. Sollte die Färbung in saurer Lösung wieder erscheinen, so wird die Lösung mit 1 Tropfen H_2O_2 (1 : 100) entfärbt und die Mg-Bestimmung, wie oben angegeben, fortgesetzt. F. Meyer-Wildhagen.

J. G. Hunter[1] gibt eine *photocolorimetrische Methode der Magnesiumbestimmung* an, die darauf beruht, daß man die Probelösung mit einer konstanten überschüssigen Farbstoffmenge versetzt und hierauf den unverbrauchten Farbstoffrest bestimmt. Diese Bestimmung geschieht durch Extraktion des Farbstoffes aus der wäßrigen Lösung mit n Butylalkohol und Photometrieren dieser Lösung. An Hand einer Kurve kann man die Mg-Werte ablesen. Die Methode kann zur Bestimmung von Mg-Mengen zwischen 0,02 und 0,20 mg in Pflanzen, Bodenauszügen, Milch und Blut benutzt werden.

Reagenzien: Morgans Reagens: 100 g kristallisiertes Natrium-Acetat und 30 ml Eisessig werden mit Wasser zu 1 l gelöst; Tartrat-Reagens: 10 g Natriumbitartrat, 10 g Mannit und 2,5 g Hydrazinsulfat werden einzeln in Wasser gelöst und die gemischten Lösungen auf 1 l aufgefüllt; Farbreagens: 0,09 g Thiazolgelb oder 0,15 g Titangelb oder 0,25 g Chlorazolgelb werden in Wasser gelöst und zu 1 l verdünnt, mit 2 Tropfen Natronlauge versetzt und nach 24 Std filtriert. Das Reagens ist mehrere Monate beständig. Farblösungsmittel: 600 ml techn. reiner n. Butylalkohol werden mit 400 ml rektifiziertem Spiritus gemischt; Mg-Stammreagens - (400 T. p. M. Mg) 4,054 g Mg $SO_4 \cdot 7\ H_2O$ p. a. werden in Morgans-Reagens zu genau einem Liter gelöst; Mg-Standard-Lösung = (20 T. p. M. Mg) 50 ml Magnesium-Stammreagens werden mit Morgans-Reagens zu genau einem Liter verdünnt; Calcium-Kompensations-Reagens = (200 T. p. M. Ca) 0,50 g Calciumcarbonat p. a. wird mit Morgans-Reagens zu 1 l gelöst.

Vorbereitung der Proben: Pflanzengewebe, Milch, Blut werden verascht, die Asche wird in verdünnter Salzsäure gelöst, ein Teil der Lösung in das Reaktionsgefäß gebracht, zur Trockne eingedampft und der Rückstand in genau 15 ml Morgans-Reagens gelöst. Eventuell müssen größere Mengen organischer Substanz durch Aktivkohle entfernt werden. Hat man Auszüge aus *Bodenproben* mit 15 ml Morgans-Reagens extrahiert, so kann der Extrakt unmittelbar verwendet werden. Von *Milch und Blut* können brauchbare Lösungen auch durch Verwendung von Trichloressigsäure hergestellt werden. Zur Milchuntersuchung werden etwa 10 ml auf 100 ml mit 20%iger Trichloressigsäure verdünnt. Die Mischung wird innerhalb 30 min öfter geschüttelt und dann filtriert. 20 ml des Filtrats werden in den Reaktionskolben pipettiert und mit 5 ml Morgans-Reagens versetzt. Ähnlich verfährt man bei Blut. Nur verdünnt man die Probe mit dem gleichen Volumen Trichloressigsäurelösung und entfernt die Fällung durch Zentrifugieren.

Mg-Bestimmung: Ein aliquoter Teil der Probe, der etwa 0,02 bis 0,20 mg Mg enthält, wird in einen 100 ml Erlenmeyer gegeben und wie oben behandelt, so daß schließlich das Mg in 15 ml Morgans-Reagens gelöst ist, außer in den Trichlor-

[1] Analyst (Lond.) **75**, 91 (1950).

essigsäurefiltraten von Milch oder Blut. 5 ml 1,5%iger Oxalsäurelösung werden zugegeben, gemischt und 1 Std bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann werden 5 ml Tartrat-Lösung, 5 ml Farbreagens und 20 ml 15%iger Natronlauge zugegeben. Nach jeder Zugabe wird der Inhalt des Kolbens gemischt und zuletzt über Nacht stehengelassen. Dann werden 50 ml des Farblösungsmittels zugegeben und das Ganze 30 sec geschüttelt. Nach 1 min haben sich 2 Schichten getrennt. Innerhalb 30 min wird soviel wie möglich der oberen Schicht in einen kleinen ERLENMEYER dekantiert, der 0,5 ml Aceton enthält. Der Kolbeninhalt wird gemischt. Die Farbintensität dieser Lösung wird innerhalb 30 min mit einem photoelektrischen Absorptiometer mit Violettfilter bestimmt. Die Eichkurve wird durch Verdünnung bestimmter Mengen Standard-Mg-Lösung mit MORGANS-Reagens und durch Zufügung von 5 ml der Calciumlösung hergestellt. Dann wird die Oxalsäure zugefügt und die Bestimmung wie oben beendet. Die Reaktionstemperatur soll zwischen 10 und 35° C liegen. Bei Untersuchung von Trichloressigsäurelösungen muß dieselbe Menge dieses Reagenses zu der Standardlösung zugegeben werden.

Durch größere Mengen Ca-, Fe-, Mn-, Al-, Ti- und Si-Ionen können Störungen eintreten. In diesen verhältnismäßig seltenen Fällen müssen die störenden Substanzen zu Beginn des Arbeitsganges durch Fällung entfernt werden. Die Analysenfehler betragen etwa ± 5%. K. H. LICHTENBERGER.

E. M. LEVIT[1] beschreibt zwei *Schnellmethoden zur Calciumbestimmung in Sideriten und sideritisierten Dolomiten.*

Bei einem CaO-Gehalt von mehr als 1% werden 0,5 g Probe in einem Gemisch von 15 ml konzentrierter Salzsäure und 5 ml Salpetersäure (1,14) unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird auf 5—7 ml eingeengt, mit 50 ml heißem Wasser verdünnt und mit 75 ml heißer Ammoniumacetatlösung (25 g Acetat auf 100 ml Wasser) versetzt. Dabei färbt sich die Lösung rot. Danach fügt man 3 g Ammoniumoxalat zu, wobei sich die Lösung gelbgrün färbt, rührt 2—3 min, kocht 5 min und filtriert sofort. Der Niederschlag wird mit heißer 1%iger Ammoniumacetatlösung gewaschen, in heißer 10%iger Schwefelsäure gelöst. Das Filtrat wird auf 70° erwärmt und mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung titriert.

Bei weniger als 1% CaO wird 1 g Siderit in 20 ml Salzsäure (1,19) gelöst. Man verdünnt die Lösung mit 50 ml heißem Wasser, gibt 2 g Ammoniumchlorid zu, erhitzt zum Sieden und fällt die Sesquioxyde mit Ammoniak. Nach Zugabe von 1 g Ammoniumpersulfat wird das Gemisch 10 min gekocht und nach Bedarf mit 1—2 Tropfen Ammoniak zur Entfärbung versetzt. Das Filtrat wird in einen 250 ml-Kolben übergeführt, mit Wasser bis zur Marke verdünnt und nach einigen Minuten filtriert. Man engt 200 ml Filtrat auf 100—80 ml ein, fällt Calcium mit 25 ml heißer 4%iger Ammoniumoxalatlösung und verfährt weiter wie oben.

Sehr kleine Mengen Calcium können nach J. M. KORENMAN und G. B. GUTNIK[2] durch Fällung mit Natriumoxalat und anschließender Titration der schwefelsauren Oxalatlösung mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung unter Verwendung einer 20—30 mm^3 Mikrobürette mit einer Teilung in 0,07—0,1 mm^3 bestimmt werden. Vor der Bestimmung wird die Indikatorkorrektur festgestellt, d. h. die Anzahl mm^3 0,1 n $KMnO_4$-Lösung, welche erforderlich ist zur Bildung einer rosa Färbung in einer bestimmten Menge mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers.

Die Fällung von Calciumoxalat wird in 25—30 mm langen und 4—5 mm starken Zentrifugengläsern mit konischem Boden durchgeführt. Die untersuchte Lösung

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **15**, 1473 (1949).
[2] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **31**, 136 (1949)

wird 20 min nach Zugabe von 20—30 mm³ 0,1 n Natriumoxalatlösung 2—3 min zentrifugiert, die Flüssigkeit wird getrennt, der Niederschlag 3—4mal mit warmem Wasser gewaschen, in 30—40 mm³ H_2SO_4 (1 : 4) unter Erwärmen gelöst und mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung titriert. Es können noch 18 γ $Ca^{\cdot\cdot}$ in 10—100mm³ Lösung ermittelt werden. Die Methode wurde angewandt bei der Analyse von Kalk und Dolomit. Dazu löst man 50—170 γ Probe in einem Zentrifugengläschen in 50 mm³ HCl (1 : 4) unter Erwärmen, fügt 30—40 mm³ 4%ige, mit Methylorange gefärbte Natriumoxalatlösung zu und hierauf tropfenweise 10%ige NH_4OH-Lösung bis zur Gelbfärbung. Nach 20 min wird zentrifugiert, der Niederschlag mit warmem Wasser gewaschen. Da der Niederschlag auch Magnesiumoxalat enthält, ist eine Umfällung erforderlich. Der Niederschlag wird dann in 30 mm³ H_2SO_4 (1 : 4) gelöst und die Lösung bei 70° mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung titriert. Der relative Fehler beträgt nicht mehr als 5%. A. Trofimow.

Zur Bestimmung von Calcium in Gegenwart von Nickel und Kobalt versetzen L. Garwin und A. N. Hixson[1] die Lösung mit so viel Ammoniak, daß Nickel und Kobalt in die Ammine umgewandelt werden und fällen dann Calcium mit Ammoniumoxalat. Nach 12 stdg. Stehen wird filtriert und das Oxalat oxydimetrisch mit Kaliumpermanganat bestimmt. Um die Bildung schwer wieder in Lösung gehender basischer Ni- und Co-Salze zu verhüten, muß das Ammoniak möglichst schnell zugesetzt werden. In ähnlicher Weise hat bereits G. W. Kuhl[2] die Calcium-Nickeltrennung durchgeführt. A. Eichler.

T. Holth[3] stellte neue eingehende Versuche über die schon häufig untersuchte *Trennung von Calcium und Magnesium als Oxalat* an. In bezug auf die Calciumbestimmung kommt der Verfasser zu folgenden Ergebnissen: Die Wägung als $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ oder CaO liefert stets zu hohe Resultate (Fehler 0,6—1,1%). Die beste Wägungsform ist $CaCO_3$, das man durch 1—2stündiges Erhitzen des *vorgetrockneten* Oxalatniederschlages auf 450—500° an der Luft erhält. Oberhalb 520° ist das Carbonat nicht mehr beständig. Die Titration des Oxalat-Niederschlages mit Permanganat liefert leicht etwas zu niedrige Werte. Die Fällung des Calciumoxalats soll aus verdünnter, etwa 0,01 molarer Lösung erfolgen. Der Niederschlag muß vor dem Filtrieren 4 Std bei Raumtemperatur stehen, sonst ist die Fällung unvollständig. Die Fällung kann aus schwach essigsaurer Lösung mit einem Überschuß an Ammoniumoxalat erfolgen. Größere Mengen Ammoniumsalz erhöhen die Löslichkeit des Oxalatniederschlages und sind daher zu vermeiden. Man wäscht mit heißer verdünnter Ammoniumoxalatlösung (3 g im Liter).

Aus magnesiumhaltigen Lösungen fällt immer (auch mit großem Oxalatüberschuß) magnesiumhaltiges Calciumoxalat. Daher ist bei genauen Analysen doppelte Fällung notwendig. Für technische Zwecke kommt man bei folgender Arbeitsweise mit einfacher Fällung aus:

Wenn die Probe nicht mehr als 25% Mg enthält, fällt man Calcium wie üblich indem man die salzsaure Lösung, welche überschüssige Oxalsäure enthält, mit einem Überschuß an Ammoniak neutralisiert. Enthält die Probe 25—90% Mg, so

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1215 (1949).
[2] Chem. Ztg. **53**, 279 (1929).
[3] Anaytic. Chemistry **21**, 1221 (1949).

bringt man in einen Becher 10 Mole Ammoniumoxalat auf 1 Mol zu bestimmendes Magnesium (wenigstens 3 g Ammoniumoxalat), verdünnt auf 200 ml, kühlt auf Raumtemperatur, macht 0,05 molar essigsauer, läßt die zu analysierende Probe, welche 100—150 mg Ca + Mg enthält, aus einer Pipette unter Rühren einfließen, erwärmt 15 min im Dampfbad, läßt 4 Std stehen und verfährt weiter wie üblich.

Vor der Magnesiumbestimmung im Filtrat muß der Oxalatüberschuß im Filtrat durch Eindampfen und Glühen oder durch Oxydation mit Brom zerstört werden. Salpetersäure sowie Königswasser oxydieren nur unvollständig. A. Kurtenacker.

B. S. Cyvina[1] empfiehlt zur *Bestimmung sehr kleiner Mengen Calcium* ein Verfahren, das auf der Fällung von $Ca^{\cdot\cdot}$ als $Ca\,K_2[Ni(NO_2)_6]$ und anschließender colorimetrischer Bestimmung des Nickels in dem Komplexsalz beruht.

Das Reagens wird durch Lösen von 30 g Nickelnitrat und 45 g Kaliumnitrit in 100 ml Wasser hergestellt. Nach Zugabe von 2 mg Calcium als $CaCl_2$-Lösung wird die Lösung mit dem Komplexsalz gesättigt. Das Reagens fällt Erdalkalimetalle, gibt aber keinen Niederschlag mit Al, Mn, Cu, Fe, Zn und Mg. Der Niederschlag wird mit 25%iger Kaliumnitritlösung, gesättigt mit dem Komplexsalz, gewaschen.

5 ml neutrale $CaCl_2$-Lösung mit einem Gehalt von 0,1 bis 0,5 mg Calcium werden mit 5 ml Reagens versetzt, nach 1 bis 2 Std zentrifugiert man, filtriert den Niederschlag durch ein Asbestfilter, wäscht 4—5mal und löst dann in 5 ml 3%iger Essigsäure. Die Lösung wird in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke verdünnt. Man überführt einen aliquoten Teil der Lösung in einen 25 ml-Meßkolben, fügt 1 ml Bromwasser und 12%ige NH_4OH-Lösung tropfenweise bis zur Entfärbung zu und danach 1 ml Ammoniaklösung und 0,5 ml 1%ige alkoholische Dimethylglyoximlösung. Man verdünnt mit Wasser bis zur Marke und mißt nach 15 min die Intensität der Färbung mit einem Photocolorimeter. 58, 70 g Ni entsprechen 40 g Ca. Die Methode gestattet noch eine Bestimmung von 0,01 mg Calcium. A. Trofimow.

Zur Bestimmung von kleinen Mengen Calcium in Natriumsalzen von hohem Reinheitsgrad ist die Oxalatmethode schlecht geeignet, weil Calciumoxalat in konzentrierten Natriumsalzlösungen sehr merklich löslich ist. Nach J. Rynasiewicz und M. E. Polley[2] kann man aber durch Fällung *mit Oxin* bei p_H 9,5—10 selbst 0,1 mg Calcium von großen Mengen Natriumsalz trennen. Etwa vorhandenes Magnesium scheidet sich mit dem Calcium ab. Die Trennung erfolgt nach dem Lösen des Niederschlages nach der Oxalatmethode. Der Fehler bei der Calciumbestimmung ist im allgemeinen kleiner als 0,04 mg. Größere Mengen solcher Kationen, die durch 8-Oxychinolin mitgefällt werden, dürfen nicht zugegen sein.

Man stellt von 20—50 g des Natriumsalzes eine annähernd 20% ige Lösung her, die 0,1—5 mg Calcium enthalten soll. Man säuert schwach mit Salzsäure an, gibt 15 ml 2,5% ige Oxychinolinlösung in 5% iger Essigsäure hinzu und fällt dadurch, daß man den p_H-Wert mit Ammoniak auf 9,5—10,0 einstellt. Nach frühestens 3 Std bringt man den Niederschlag mit möglichst wenig kaltem Wasser auf das Filter, wäscht einmal mit 5 ml kaltem Wasser und läßt völlig abtropfen. Man trocknet und verascht vorsichtig in einem Platintiegel bis zur klaren Schmelze. Nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure löst man in etwas Wasser und filtriert

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **31**, 142 (1949).

[2] Analytic. Chemistry **21**, 1398 (1949).

gegebenenfalls von einem Rückstand ab. Das Calcium wird nun als Oxalat in essigsaurer Lösung gefällt. Den Niederschlag löst man mit heißer 10%iger Schwefelsäure und titriert bei 65° mit 0,01 n Kaliumpermanganatlösung.

Das Chloranilsäureverfahren der Calciumbestimmung von E. H. Tyner[1] liefert nach Feststellung von N. Gammon und R. B. Forbes[2] in Gegenwart von Magnesium und Eisen, d. h. speziell bei Boden- und Pflanzenaschenanalysen, häufig sehr fehlerhafte Calciumwerte. Magnesium schwächt, Ferri-Ion verstärkt die Intensität der Chloranilsäurefarbe. Beide Elemente wirken ferner hindernd auf die der colorimetrischen Bestimmung vorangehende Fällung des Calciums durch Chloranilsäure. Durch Zugabe der in der Probe festgestellten Menge Eisen und Magnesium zur Standardlösung kann man aber sehr gute Calciumwerte erhalten. Diese Arbeitsweise ist jedoch nur dann zu empfehlen, wenn alle Proben einer Gruppe den gleichen Eisen- und Magnesiumgehalt besitzen. H. Mesech.

Zur Bestimmung des Calciums in Aluminium, Kupfer, Nickel, Zink und deren Legierungen benützt R. Théry[3] die Unlöslichkeit von Tricalciumphosphat in alkalischer, cyanidhaltiger Lösung. Blei wird durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd mit anschließendem Kochen in Lösung gebracht. Der Niederschlag enthält außer dem Calcium noch Mangan, Eisen, Aluminium, Titan und Magnesium; Mangan wird nach Lösen in Salpetersäure durch Persulfat, Eisen, Aluminium und Titan werden mit Cupferron aus acetatgepufferter Lösung abgeschieden.

Durchführung der Analyse für in Natronlauge nicht lösliche Legierungen: 2,5 g werden in einer Mischung von 20 ml konzentrierter Salpetersäure und 5 ml Salzsäure gelöst; man versetzt die Lösung mit 40 ml 30%iger Natronlauge, 50 ml 20%iger Natriumcyanidlösung und bei Gegenwart von Blei mit 10 ml 10 vol%igem Wasserstoffperoxyd und erhitzt 5 min zum Sieden. Nach Zusatz von 10 ml 5%iger Na_2HPO_4-Lösung bringt man nochmals zum Sieden, filtriert durch ein Blaubandfilter und wäscht mit heißem Wasser aus. Man löst den Niederschlag auf dem Filter in siedender 1 : 10 verdünnter Salpetersäure, der etwas Wasserstoffperoxyd zugesetzt wurde, und wäscht mit heißem Wasser aus. Durch Zusatz von 10 ml 25%iger Ammoniumpersulfatlösung und 15 min langes Kochen wird Mangan abgeschieden; man filtriert und wäscht mit warmem Wasser aus. Die nun erhaltene Lösung wird, wenn nötig, durch Schwefelwasserstoffällung von noch darin befindlichen störenden Metallen befreit. Nach Verjagen des Schwefelwasserstoffs gibt man zur erkalteten Lösung 20 ml Cupferronlösung und 20 ml, 50%ige Ammoniumacetatlösung, filtriert und wäscht mit kaltem Wasser aus. Im Filtrat wird das Calcium durch Zusatz von 20 ml 5%iger Ammoniumoxalatlösung gefällt und in üblicher Weise bestimmt. *Cupferronlösung:* 50 g Cupferron löst man in 850 ml kaltem Wasser und gibt 100 ml 10%ige Natriumsulfitlösung sowie 50 ml konzentrierten Ammoniak (D 0,925) zu.

Für die Mikrobestimmung von Calcium als $K_2Ca[Fe(CN)_6]$ *bzw.* $(NH_4)_2Ca[Fe(CN)_6]$ haben H. Flaschka und H. Spitzy[4] in Fortführung

[1] Analytic. Chemistry **20**, 76 (1948); vgl. diese Z. **130**, 97 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 1391 (1949).
[3] Chim. anal. **32**, 199 (1949).
[4] Mikrochemie, vereinigt mit Mikrochim. Acta **34**, 269 (1949).

früherer Versuche von H. Flaschka[1] gewichts- und maßanalytische Methoden ausgearbeitet[2].

Da Magnesium sich wie Calcium verhält, muß es vor der Bestimmung, am besten durch Fällung mit Oxychinolin, beseitigt werden. Ein Überschuß dieses Fällungsmittels stört nicht. Die Fällung mit *Kalium*eisen(II)-cyanid ist wegen der leichteren Filtrierbarkeit des damit erzeugten Niederschlages der mit dem *Ammonium*salz vorzuziehen, sofern nicht schon Ammoniumsalze in der Lösung vorhanden sind. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kalium- und Ammonium-Ionen fallen Mischsalze aus, welche nicht zu einer formelreinen Wägeform führen; für die *titrimetrische* Bestimmung spielt dies jedoch keine Rolle. Natrium und Lithium stören nicht, wohl aber Barium und Strontium sowie oxydierende Stoffe.

Durchführung der Bestimmungen: *a*) *Mit Kaliumeisen (II)-cyanid.* Die ammoniumsalzfreie, schwach saure Probenlösung wird durch tropfenweisen Zusatz von Natronlauge gegen Phenolrot als Indikator auf einen p_H-Wert von etwa 8 gebracht und mit dem gleichen Volumen 96%igem Alkohol versetzt. Man erwärmt auf dem Wasserbad auf 50° und fällt unter Umrühren mit einer möglichst frisch bereiteten gesättigten Lösung von Kaliumeisen(II)-cyanid in 20%igem Alkohol. Der Niederschlag setzt sich rasch ab, so daß man die überstehende, nur schwach getrübte Flüssigkeit mit einem weiteren Tropfen des Reagenses auf Vollständigkeit der Fällung prüfen und anschließend gleich das Filtrieren folgen lassen kann. Der Niederschlag wird mit warmem, 50%igem Alkohol bis zum Ausbleiben der Berlinerblaureaktion ausgewaschen. Nach 15 min langem Trocknen bei 105° und Abkühlen im Exsiccator wird als $K_2Ca[Fe(CN)_6]$ gewogen.

b) *Mit Ammoniumeisen (II)-cyanid*: Die kaliumsalzfreie, saure Probenlösung wird mit festem Ammoniumchlorid versetzt und gegen Neutralrot mit Ammoniak neutralisiert. Nach Zugabe des gleichen Volumens an 96%igem Alkohol wird auf dem Wasserbad auf 50° (wegen der Zersetzlichkeit des Fällungsmittels nicht höher) erwärmt und tropfenweise mit einer schwach ammoniakalischen, 10—15%igen wäßrigen Lösung von Ammoniumeisen(II)-cyanid[3] unter Umrühren versetzt. Man filtriert, wäscht mit 50%igem, etwas ammoniumchloridhaltigem Alkohol aus, bis keine Berlinerblaureaktion mehr eintritt, trocknet 15 min bei 105° und wägt als $(NH_4)_2Ca[Fe(CN)_6]$.

Für die *titrimetrische Bestimmung* schlugen Flaschka und Spitzy zunächst die Titration des gelösten Niederschlages mit 0,01 n $KMnO_4$-Lösung unter Verwendung von Setopalin als Indikator vor. Nach einer neuen Veröffentlichung der beiden Autoren[4] erhält man aber mit Cer(IV)-sulfatlösung und Ferroin-Indikator wesentlich genauere Resultate.

Der wie angegeben gefällte und filtrierte Niederschlag wird bis zum Ausbleiben der Reaktion mit $FeCl_3$ auf $[Fe(CN)_6]''''$ gewaschen, worauf die Hauptmenge des Niederschlages in das Titriergefäß gespritzt wird. Der Rest wird durch einige

[1] Österr. Chem. Ztg. **50**, 89 (1949).

[2] Vgl. dazu auch Feigl, F. u. F. Pavelka: Mikrochemie **2**, 85 (1924), nephelometr. Bestg. mit Ammoniumeisen(II)-cyanid; Gaspar, T.: Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **30**, 398 (1932); Chem. Zbl. **103**, II, 1207 (1932); Bestimmung von Kalium, Ammonium, Rubidium, Caesium und Thallium mit Calciumeisen(II)cyanid, vgl. diese Z. **95**, 448 (1933).

[3] Hergestellt nach L. Vanino, Handbuch der präparativen Chemie, II. Teil.

[4] Mikrochem. (Wien) **35**, 306 (1950).

Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) in Lösung gebracht. Man titriert entweder mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung (a) aus der hahnlosen Mikrobürette von G. Gorbach[1] oder mit 0,01 n (b) bzw. 0,001 n (c) Lösung aus einer Bürette mit 0,02 ml-Teilung. Als Indikator dienen bei a und c je 1 Tropfen, bei b 3 Tropfen 0,0025 molare Ferroin-Lösung. Der Farbumschlag von Goldorange in Gelblichgrün ist auch in den stark verdünnten Lösungen sehr gut zu sehen. Als Indikatorkorrekturen verwendet man bei a 0,0016 ml, bei c 0,16 ml für 1 Tropfen Indikatorlösung, bei b 0,05 ml für 3 Tropfen Indikatorlösung. Die Analysenfehler betragen bei Anwendung von 50 bis 2500 μg Ca höchstens ± 2 μg.

Zur schnellen Bestimmung von Calcium und Magnesium nebeneinander fällt H. Flaschka[2] beide in einem Teil der Lösung mit Kaliumcyanoferrat(II) und titriert die schwefelsaure Lösung des Niederschlags mit Permanganat. In einem anderen Teil fällt man das Magnesium mit Oxychinolin, titriert dieses bromometrisch und zieht den äquivalenten Wert vom Permanganat-Gesamtverbrauch ab. Der Schwierigkeit, daß der Magnesiumkaliumcyanoferrat(II)-Niederschlag wegen seiner Feinkörnigkeit schwer filtrierbar ist, begegnet der Verfasser durch Zusatz von viel Ammoniumchlorid. Bei 50—70 mg Magnesium erhält man dann normale Filtriergeschwindigkeiten. Außerdem löst sich der Magnesiumkalium- (oder Ammonium-)-cyanoferrat(II)-Niederschlag zum Unterschied von dem des Calciums nur teilweise in verdünnter Schwefelsäure. Die Titration beginnt deshalb in getrübter Lösung; kurz vor dem Endpunkt tritt erst vollständige Lösung ein, und der Umschlag ist scharf zu erkennen. Durch Arbeiten in genügend verdünnter und stark saurer Lösung wird das Ausfallen von Kalium-Mangancyanoferrat(II) vermieden.

In bezug auf weitere Einzelheiten gilt die S. 48 angegebene Arbeitsvorschrift für die Calciumbestimmung als $K_2Ca[Fe(CN)_6]$ bzw. $(NH_4)_2\,Ca[Fe(CN)_6]$. Man wird vermutlich auch hier die Tritration mit Permanganat mit Vorteil durch die Titration mit Cer(IV)-sulfat ersetzen können.

Ein für technische Zwecke geeignetes *Schnellverfahren zur Bestimmung von Calcium und Magnesium nebeneinander* teilt F. Richter[3] mit. Aus der schwach ammoniakalischen, manganfreien Lösung (Filtrate der Restoxydfällungen) wird zunächst das Calcium mit Oxalsäure und darauf ohne vorheriges Filtrieren das Magnesium mit Ammoniumphosphat gefällt. Im abfiltrierten Niederschlag wird das Oxalat mit Kaliumpermanganat titriert und das Magnesiumammoniumphosphat in der austitrierten Lösung über die Farbreaktion mit Vanadomolybdänsäure photometrisch bestimmt.

Die Fällung des Calciumoxalats erfolgt in der Kälte nach der Arbeitsweise von Z. Karaoglanov[4], mit dem Unterschied, daß bereits nach 1 Std Absetzzeit filtriert wird. Nach den Versuchen des Verfassers ist die Fällung in dieser Zeit vollständig, wenn nicht zu kleine Mengen Calcium (unter 2%) zugegen sind. Der Calciumwert kann nicht aus dem theoretischen Faktor der Permanganatlösung berechnet werden, weil die Resultate außer von der Gesamt-Calciummenge auch vom Magnesiumgehalt der Lösung abhängen. In der Arbeit ist eine Korrekturtafel angegeben, aus welcher die Calciumwerte zu entnehmen sind.

Die Magnesiumfällung erfolgt ebenfalls in der Kälte. Es wird eine Absetzzeit von $\frac{1}{2}$ Std eingehalten, bei welcher die Fällung zwar nicht vollständig ist, bei der sich aber trotzdem gut reproduzierbare Werte ergeben sollen.

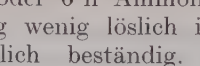
[1] Gorbach, G.: Mikrochem. **31**, 317 (1944).
[2] Monatsh. **81**, 506 (1950)
[3] Chem. Techn. **1**, 193 (1949).
[4] Diese Z. **124**, 102 (1941).

Bei kleinen Calcium- und Magnesiumgehalten gibt das Verfahren unbrauchbare Resultate. Daher werden in diesen Fällen (unter 2% Ca und unter 5% Mg) bekannte Mengen Calcium und Magnesium zugegeben und die Werte vom Resultat abgezogen.

Es handelt sich also um ein Kompensationsverfahren, das nur bei genauem Einhalten der empirisch festgesetzten Bedingungen brauchbare Werte liefern kann. In der Originalarbeit wird eine sehr ausführliche Arbeitsvorschrift mitgeteilt, auf welche verwiesen werden muß. A. Eichler.

Ein von G. P. Aleksandrov und E. A. Ševčenko[1] angegebenes *Schnellverfahren zur Bestimmung von Calcium und Magnesium in Kalimineralien* wird wie folgt ausgeführt:

Man löst 2—5 g Salz in 100 ml Wasser, filtriert die Lösung in einen 250 ml-Kolben und verdünnt bis zur Marke, säuert 50—100 ml Filtrat mit 2—3 ml Salzsäure (1,12) an, fügt 1—2 g Ammoniumchlorid, 10—15 ml 10%ige Ammoniumoxalatlösung und 1—2 Tropfen Methylorange-Lösung zu, erhitzt zum Sieden und gibt tropfenweise 10%ige Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaktion zu. Nach der Fällung des Calciumoxalates fügt man weitere 1—2 ml Ammoniaklösung und nach 3—5 min Sieden 10—15 ml 20%ige Ammoniumphosphatlösung zu, filtriert nach 2 Std. wäscht mit 2,5%igem Ammoniak, 1%iger Ammoniumoxalatlösung, 2—3 mal mit 2.5%igem Ammoniak und zum Schluß mit Wasser. Man bringt den Niederschlag nach kurzem Trocknen mit dem Filter in ein Becherglas, versetzt mit einem Überschuß an 0,1 n Schwefelsäure und 1—2 Tropfen Methylorangelösung, verdünnt nach 10 min mit 30 ml Wasser und titriert den Säureüberschuß mit 0,1 n Alkali bis zur Gelbfärbung. Der Alkaliüberschuß wird mit 0,1 n Schwefelsäure bis zur schwachrosa Färbung zurücktitriert; 1 ml 0,1 n Schwefelsäure entsprechen 0.001216 g Mg. Zur Bestimmung von Calcium gibt man zu der titrierten Lösung 15—20 ml 20%ige Schwefelsäure und titriert nach Erwärmen auf 80° mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung. A. Trofimow.

Selen. *Zum Nachweis von seleniger Säure* eignet sich nach J. Hoste[2] die Reaktion mit *Diaminobenzidin*. $(H_2N)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(NH_2)_2$. Es entsteht Diphenyldipiazselenol.  , das in Wasser, 6 n Salpetersäure, 11 n Salzsäure oder 6 n Ammoniak unlöslich und in Alkohol und siedendem Eisessig wenig löslich ist. Die Verbindung ist gegen Oxydationsmittel ziemlich beständig. wird aber durch Zinn(II)-chlorid unter Bildung von elementarem Selen leicht reduziert.

Ausführung: 10 Tropfen der etwa 3 n salzsauren Probe werden in einem Emich-Rohr mit 3 Tropfen 2,5%iger wäßriger Diaminobenzidinhydrochlorid-Lösung versetzt. Bei Gegenwart von seleniger Säure entsteht sofort ein gelber, amorpher Niederschlag oder bei Konzentrationen von unter $1 : 10^5$ Gelbfärbung der Lösung. In solchen Fällen muß das Reagens völlig farblos sein, und es muß ein Blindversuch ausgeführt werden. Die Farbintensität erreicht nach 5 min ihr Maximum.

Grenzkonzentration $1 : 10^6$. Die Reaktion tritt mit keinem anderen Ion als mit seleniger Säure auf, auch sechswertiges Selen zeigt die Reaktion nur schwach, und dies vielleicht nur infolge der Gegenwart von vierwertigem. Oxydationsmittel dürfen nicht zugegen sein, da sonst Violettfärbung entsteht. Eisen(III)-Ionen

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **15**, 1474 (1949).
[2] Analytica Chimica Acta **2**, 402 (1948).

müssen durch Kaliumfluorid maskiert werden. Wegen der mit Molybdän(VI) entstehenden fahlblauen Färbung kann Selen nur bis zu einer Verdünnung von 10^5 festgestellt werden, wenn Molybdän in einer Konzentration von 10^{-2} oder höher zugegen ist. Alle anderen geprüften Ionen stören nur insoweit, als ihre Eigenfarbe die Erkennung der Reaktion nachteilig beeinflußt. Insbesondere gibt Tellur in keiner seiner Oxydationsstufen eine Reaktion, so daß ungefähr noch 0,01% Selen neben 1% Tellur festgestellt werden kann. A. Eichler.

Ein Verfahren zur volumetrischen Bestimmung von Selen neben Tellur wird von V. S. Syrokomskij und R. N. Knjazeva[1] beschrieben. Es beruht auf der Reduktion von vierwertigem Selen mit Mohrschem Salz in Gegenwart von Pyrophosphorsäure als Komplexbildner. Die Reaktion wird durch Zugabe von Jodchlorid katalytisch beschleunigt.

Zur Herstellung von Jodmonochlorid werden zu einer Lösung von 0,279 g KJ und 0,178 g KJO_3 in 250 ml Wasser 250 ml HCl (1,19) zugegeben. Pyrophosphorsäure wird durch Eindampfen von Phosphorsäure in einer Platinschale bis zu einer syrupähnlichen Konsistenz erhalten.

Zu einer Selensäurelösung mit 5 mg Selengehalt werden in einem 100—150 ml Erlenmeyer-Kolben 20 ml 0,1 n Lösung von Mohrschem Salz, 8 ml Pyrophosphorsäure, 8 ml Jodchloridlösung und 0,1—0,2 g Kaliumbicarbonat zugegeben, der Kolben wird verschlossen und nach 10 min 25 ml 0,1 n Kaliumbichromatlösung durch eine Bürette eingeführt. Die Lösung wird mit 5 ml Schwefelsäure (1 : 1) und 10 Tropfen Phenylanthranilsäure versetzt, mit 2—3 ml Benzol geschüttelt und der Bichromatüberschuß mit Mohrschem Salz zurücktitriert. Der Bestimmungsfehler beträgt bei 0,1 mg Selen 10—20%, bei 6—8 mg Selen werden gut übereinstimmende Resultate erzielt. Bei 10 mg und mehr Selen ist der Farbumschlag des Indikators unscharf.

Die Bestimmung kann auch bei Gegenwart von Tellur durchgeführt werden, da unter den angeführten Bedingungen noch keine Reduktion von Tellursäure zu elementarem Tellur stattfindet. A. Trofimow.

Geringe Mengen Selen in Bleilegierungen bestimmt F. W. Box[2] wie folgt.

3 g der Legierung löst man in 30 ml zum Rauchen erhitzter Perchlorsäure, kühlt ab, fügt 400 ml $^1/_3$ konzentrierter Salzsäure zu und kocht, bis die Lösung ganz klar geworden ist. Durch die noch heiße Lösung leitet man während 3 bis 4 min einen lebhaften Strom von Schwefeldioxyd, um Selen und, falls anwesend, Tellur elementar niederzuschlagen. Man stellt für ½ Std auf eine heiße Kochplatte und filtriert dann durch Papierbrei unter Heißhalten der Lösung, um möglichst vollständig die Ausscheidung von Bleichlorid zu verhindern. Man wäscht mit kochend heißer, (1 + 20) verdünnter Salzsäure bleifrei, wobei etwa 200 ml Filtrat erhalten werden. Dann verfährt man weiter nach der Methode von B. S. Evans[3]. Man löst den Niederschlag vom Filter mittels verdünnter Bromsalzsäure und wäscht das Filter mit 5%iger Salzsäure weiß. Durch das 100—150 ml betragende Filtrat leitet man zwecks Entfernung des überschüssigen Broms einen raschen Luftstrom, bis die Lösung blaß citronengelb geworden ist. Nun fügt man 20 ml einer 4%igen Kaliumjodidlösung zu, schüttelt durch, läßt 1—1½ Std unter gelegentlichem Umschwenken stehen, filtriert den scharlachroten Niederschlag durch Filterbrei und wäscht 1. mit 100 ml einer Lösung, die 5% Chlorwasserstoff und 5% Ammoniumchlorid enthält; 2. 2mal mit

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **31**, 1149 (1949).
[2] Analyst (Lond.) **74**, 120 (1949).
[3] Analyst **64**, 88 (1942).

5%iger Ammoniumchloridlösung zur Entfernung des Säureüberschusses und 3. 5—6mal mit 5%iger Ammoniumnitratlösung zur Entfernung von Chlorid. Man saugt ab, trocknet das Filter durch einen Luftstrom, den man durch den Trichterstiel bläst, tut das Filter in ein Becherglas, gießt durch den Trichter 10 ml 10%ige KCN-Lösung und heißes Wasser nach. Der Papierbrei wird mit Hilfe eines Glasstabes möglichst weitgehend zerteilt, man rührt 0,4 g Natriumnitrit ein und stellt den Becher in ein heißes Wasserbad. Nach Auflösung des Niederschlages fügt man 25 ml Salpetersäure (d = 1,2) zu, rührt gut, erhitzt zum Sieden, filtriert in einen 600 ml fassenden ERLENMEYER-Kolben und wäscht den Papierbrei gründlich mit heißem Wasser. Man dampft das Filtrat auf etwa 40 ml ein, kühlt ab, fügt 1 g Harnstoff zu und verdünnt mit kaltem Wasser auf 100 ml. Kupfersalzspuren, die in die Lösung gelangt sein sollten, macht man durch Zugabe von 2 ml einer 10%igen Lösung von Kaliumkobalt(III)-cyanid unschädlich. Nach 1 min gibt man 10 ml 4%ige Kaliumjodidlösung und 5 ml Chloroform zu und schüttelt wiederholt während 5 min. Dann titriert man das entbundene Jod mit 0,01 n Thiosulfatlösung unter kräftigem Schütteln und Zusatz von Stärkelösung in der Nähe des Endpunktes, der durch einen Farbwechsel nach Orange angezeigt wird.

Die Analyse einer Bleilegierung mit einem Gehalt von 3% Zinn und 3% Antimon, zu der Selen gefügt worden war, ergab 0,95, 0,61 und 2,39 mg Se statt der zugefügten Menge von 0,9, 0,6 und 2,4 mg. Die Methode ist bei höherem Zinngehalt nicht anwendbar. R. LANG.

Uran. *Für den Nachweis von Uran* eignet sich nach THÉRÈSE DUVAL und CL. DUVAL[1] der von N. G. FESENKO[2] angegebene und im „*Deuxième Rapport de la Commission internationale etc.*" (1945) genannte mikroskopische Nachweis mit *Anthranilsäure* am besten. Die mit einer gesättigten Lösung des Reagenses eintretende typische Krystallbildung wird auch durch die Gegenwart von Kupfer und Eisen nicht gestört. Erfassungsgrenze: 0,01 γ.

Als weiterer Nachweis wird die Reaktion mit *Alkalithiocyanat* und *Sparteinsulfat*[3] empfohlen, deren Mechanismus noch nicht bekannt ist.

Reagens: 1,25%ige Lösung von Sparteinsulfat in 12%iger wäßriger Ammoniumthiocyanatlösung; diese Lösung ist 48 Std unzersetzt haltbar.

Ausführung der Reaktion: Auf einen Objektträger bringt man *zuerst* einen Tropfen der zu prüfenden Lösung und dazu einen Tropfen des Reagenses. Bei Gegenwart von Uranium allein als Acetat oder Nitrat ohne andere Metall-Ionen erkennt man unter dem Mikroskop Anhäufungen grüner Krystalle, die wie Algen erscheinen und sich von dem gelben Grunde gut abheben. Grenzkonzentration: $1:3\cdot10^6$. Bei Gegenwart von Eisen(III), welches mit dem Reagens dunkelrote Stäbchen bildet, scheiden sich die das Uranium enthaltenden Krystalle für sich ab und scheinen die Eisenverbindung zurückzudrängen, wobei sie mit zunehmender Eintrocknung des Tropfens um sich einen „Hof" bilden. Je höher die Konzentration an Eisen ist, desto kompakter treten die Uraniumkrystalle auf. Die Reaktion ist noch durchführbar bei hundertfachem Überschuß an Eisen, sofern in einem Tropfen von 0,03 ml nicht mehr als 1 μg Uranium enthalten ist. Bei Gegenwart von Kupfer tritt die Reaktion nicht ein. A. EICHLER.

[1] Analytica Chimica Acta **2**, 313 (1948).

[2] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **10**, 491 (1941); Chem. Abstr. **35**, 7875 (1941).

[3] A. MARTINI, Pubs. inst. invest. microquim. Univ. nacl. litoral. **5**, 101 (1941); Chem. Abstr. **39**, 5351 (1946).

T. R. Scott[1] untersucht die Anwendbarkeit der *Extraktion von Uranylnitrat mit Äther* zur Bestimmung von Uran. Von besonders günstigem Einfluß auf die Ätherextraktion ist die Anwesenheit von Salpetersäure und Eisennitrat, doch soll die Salpetersäurekonzentration nicht größer als 3 n sein. Unter den durch die folgende Arbeitsvorschrift gegebenen Bedingungen werden bei dreimal wiederholter Extraktion 99% des vorhandenen Urans erfaßt.

Einen aliquoten Teil der Uranylnitratlösung, die 3 n an Salpetersäure und molar an Eisennitrat ist, bringt man in einen Scheidetrichter, gibt ein mindestens gleiches Volumen Äther zu und schüttelt 1 min lang unter zeitweiligem Ablassen des Ätherdampfes. Nach 1 min Absetzdauer läßt man die wäßrige Schicht in einen Becher abfließen, schwenkt den Scheidetrichter um und läßt nach einer weiteren Minute die gesammelte wäßrige Restschicht zur Hauptschicht fließen. Die Ätherschicht kommt in einen Becher, der 30—50 ml Wasser enthält. Die wäßrige Schicht bringt man in den Scheidetrichter zurück, fügt für je 10 ml Lösung 1,2 ml Salpetersäure (1,41) zu, spült den Becher mit Äther in den Scheidetrichter ab und führt die Ätherextraktion ein zweites und drittes Mal durch. Aus den gesammelten Extrakten verjagt man den Äther, neutralisiert die zurückbleibende wäßrige Lösung mit Natronlauge gegen Lackmus, so daß sie noch eben sauer bleibt, und gibt soviel Natriumcarbonat zu, daß der Natriumcarbonatgehalt der Lösung 1—5% beträgt. Nach Zugabe von Siedesteinchen erhitzt man auf der Heizplatte, um den gelösten Äther zu entfernen. Man läßt 15 min kochen, kühlt ab, füllt auf das ursprüngliche Volumen auf, filtriert, fügt zu einer Portion des Filtrats auf je 10 ml Lösung 0,1 ml von 30%igem Hydroperoxyd zu und mißt die Lichtabsorption unter Benutzung der Wellenlänge 434 mμ mit dem Pulfrich-Photometer gegen die hydroperoxydfreie Uranlösung. Bei der colorimetrischen Bestimmung sollen 1—20 mg U_3O_8 vorhanden sein.

Störende Kationen und Anionen. Thorium und Cer werden vor der Bestimmung von Uran getrennt, indem man Hydroperoxyd bereits zur sauren Lösung fügt und dann erst mit Natriumcarbonat alkalisiert. Vanadin in äquivalenter Menge verursacht einen Fehler von wenig mehr als 1%. Vanadin, Zirkon und Titan können in saurer Lösung mit Cupferron von Uran getrennt werden. Fluorid, Sulfat und Phosphat setzen die mit Äther extrahierbare Uranmenge herab. Bei Anwesenheit größerer Mengen dieser Anionen trennt man das Uran am besten mit carbonatfreiem Ammoniak ab und löst den Niederschlag in Salpetersäure.

R. Lang.

Die bisher angewandten Methoden zur *Bestimmung kleinster Mengen Uran* wurden von G. Ljunggren, R. Rynninger, L. G. Sillén u. Mitarb.[2] einer kritischen Durchsicht unterzogen und durch eigene Versuche die empfindlichsten ausgewählt und vervollkommnet. Es werden heute bei Konzentrationen bis zu 0,001% Genauigkeiten von 0,001% bei schneller, leichter und für Serienbetrieb geeigneter Arbeitsweise gefordert. Physikalische Methoden, z. B. durch Messung der β- und γ-Aktivität, eignen sich zwar für die qualitative Suche, jedoch ist für die

[1] Analyst. (Lond.) **74**, 486 (1949).

[2] Ljunggren G., R. Rynninger und L. G. Sillén, Svensk kem. Tidskr **61**, 170 (1949); Karin Lindh, R. Rynninger und Else Skåraeus, Svensk kem. Tidskr. **61**, 180 (1949). — B. Helger und R. Rynninger, Svensk. kem. Tidskr. **61**, 189 (1949). — St. Ahrland, Svensk. kem. Tidsk. **51**, 197 (1949). — B. Dahlman und R. Rynninger, Svensk. kem. Tidskr. **61**, 203 (1949).

quantitative Bestimmung eine chemische Vorbereitung und Trennung von störenden Begleitstoffen nicht zu umgehen. Folgende Hauptgruppen lassen sich unter den ausgewählten Methoden unterscheiden: 1. Mikrogravimetrische Bestimmung mit Oxin bis zu 1 mg Uran; 2. colorimetrische Bestimmung bis 0,05 mg; 3. Emissionsspektrographie bis 0,005 mg; 4. Fluorescenz von Natriumfluoridperlen bis 10^{-6} mg[1]; 5. Polarimetrische Bestimmung bis 0,0003 mg; 6. Messung der α-Aktivität bis 0,001 mg. In den beiden letzten Gruppen sind noch Arbeiten im Gange.

Als *Grundschema für die chemische Aufbereitung* der Proben empfiehlt sich der nachfolgende Arbeitsgang: 1—5 g der feingemahlenen Gesteine lassen sich in der Regel gut mit kochender Salzsäure 1 : 1 und Salpetersäure behandeln, worin $^{9}/_{10}$ leicht löslich zu sein pflegen; der nach mehrstündigem Kochen unlösliche Rückstand wird mit Flußsäure und Salpetersäure in der Platinschale aufgeschlossen. Organische Substanz wird zuvor durch Glühen unter 600° zerstört. Schlacken werden mit Natriumperoxyd und Soda (1 : 1) im Nickeltiegel bei 500° aufgeschlossen, mit warmem Wasser ausgelaugt und mit Salpetersäure angesäuert. Sonst werden alkalische Schmelzen besser vermieden, ebenso Schwefelsäure und Sulfate, die zu Störungen durch Begleitstoffe führen. Aus den Lösungen wird die Kieselsäure wie üblich abgeschieden.

Störende negative Ionen wie Sulfate und Phosphate werden am besten durch einen Ionenaustauscher beseitigt. Durch eine 40 cm hohe Säule von 125 ml Wofatit KS läßt man die schwachsaure (< 0,5 n) Lösung mit einer Geschwindigkeit von 60 Tropfen/min durchlaufen, wäscht mit Wasser bis neutral und löst dann die positiven Ionen mit etwa 200 ml 3 n Salzsäure heraus, bis Eisen mit Rhodan nicht mehr nachweisbar ist.

Zur folgenden *Ätherextraktion* müssen die Chloride durch Abdampfen mit Salpetersäure vertrieben werden. Die sich daraus ergebende Lösung wird mit Ammoniumnitrat gesättigt und soll im Gesamtvolumen von 60 ml 7 ml Salpetersäure, 1 ml gesättigte Bariumnitratlösung und Permanganat bis zur deutlichen Rosafärbung enthalten. In die Vorlage werden 15 ml Wasser und 15 ml Äther gegeben. Man zieht mit Äther mit der Durchlaufgeschwindigkeit von 7 ml/min aus. Bei Rückgang der Säurigkeit (Ausfallen von Eisen) muß etwas Salpetersäure im Extraktionskolben nachgegeben werden. Auftreten von Stickoxyden in der Vorlage beseitigt man durch Kühlen und etwas Ammoniakzusatz. 2 Std Ätherextraktion genügen. Man dampft im bedeckten Becherglas zur Trockene, verjagt die Ammonsalze und zerstört die organische Substanz. Kleine, erst durchgegangene Anteile Eisen, Thorium müssen durch wiederholte Extraktion mit 2 ml Salpetersäure, 10—20 ml gesättigter Ammonnitratlösung und Permanganatzusatz abgesondert werden.

Als *Bestimmungsmethode* kommt neben der Fällung mit Oxin[2], die sich für 2 mg und mehr eignet, für kleinere Mengen unter 1 mg U die colorimetrische Methode in Betracht, und zwar mit Kaliumeisen(II)-cyanid, da das Verfahren mit Peroxyd oder Salicylat nicht befriedigte. Der eisenfreie Trockenrückstand aus der Ätherextraktion (Prüfen mit Rhodan, notfalls nochmalige Extraktion und Zerstören von Rhodan durch Abdampfen mit Salpetersäure) wird unter Zusatz von 1 ml n Salpetersäure und 1 ml Kaliumeisen(II)-cyanidlösung (127 g/l) gelöst und gegen Röhrchen mit 0,05—1,00 mg U-Gehalt nach 10 min verglichen.

Eine *spektrophotometrische Methode*, bei der 10% Fe neben U nicht stören, ermöglicht nach Vorreinigung Bestimmungen von 2—100 mg/l. Man benutzt im

[1] Anzeiger Wien. Acad. d. Wiss. Mat. Nat. Kl. 13. 116 (1946); vgl. auch unten S. 55.

[2] Hecht-Donau, Mikroanalyse S. 205.

Pulfrich-Apparat ein Blaufilter (Maximum bei 4700Å) und eine Spannung von 8 V in der Photometerlampe. Lösung und Vergleich von derselben Konzentration müssen gleichzeitig angesetzt und gemessen werden, da die stündliche Änderung 2% beträgt.

Bei *Untersuchung im Bogenspektrum* können nach Vorreinigung 0,02—5 mg U bestimmt werden. Benutzt wurde ein Zeiss-Dreiprismenspektrograph mit einem Linsensystem nach Kaiser[1] und Scheibe[2] bei einer Stromschaltung nach Pfeilsticker[3] und Verwendung eines 220 V Selen-Rektifikators. Als Elektroden dienten *Siemens Plania* E Kohlenstäbe, die durch Durchleiten eines 260—270 Amp. Stroms gereinigt und dann mit den auf 0,5 ml eingedampften Salzlösungen (3—300 mg Urannitrat + 3 g Eisennitrat + 3 ml konzentrierter Salpetersäure + 300 ml Wasser) imprägniert wurden. Zur Analyse war bei 8 Amp. der Stromunterbrecher auf 100 Entladungen pro min von 0,1 sec Dauer eingestellt bei Elektrodenabstand 5 mm. Für die verwendeten Prozeßplatten genügten Belichtungen von 45 sec. Zum Vergleich mit dem mitabgebildeten Eisenspektrum wurden besonders die Linien 4241.67 für U : Fe = 1 : 1000 und 4252,43 Å bei höheren Konzentrationen geeignet gefunden. Die Intensitäten, die zu den Konzentrationen in keinem theoretischen Verhältnis stehen, müssen an Hand von Eichkurven ausgewertet werden. Es ergibt sich dabei eine mittlere Abweichung von 7%. Mit einer leichten Änderung läßt sich die Empfindlichkeit der Methode auf 0,005 mg steigern.

H. Zellner.

Zur Bestimmung von Mikromengen an Uran in Gesteinen eignet sich nach H. Erlenmeyer, W. Oppliger, K. Stier und M. Blumer[4] am besten die schon von anderer Seite[5] hierfür empfohlene *fluorometrische Methode*, welche die durch Uran verursachte Fluorescenz von Natriumfluoridschmelzen benutzt.

Die auf Uran zu prüfende, auf 2—5 ml eingeengte Lösung wird mit einer gewogenen Menge Natriumfluorid verrieben und nach Zusatz von einigen Tropfen Fluorwasserstoffsäure zur Trockene gedampft. Man erhitzt kurz mit voller Flamme, bis sich die Krusten vom Tiegel ablösen, bringt den gesamten Tiegelinhalt in eine Achatreibschale, verreibt staubfein und erschmilzt in Platinösen gleich große und gleich geformte Perlen. Diese werden mit auf gleiche Weise hergestellten Uranstandardperlen fluorometrisch verglichen. Die Standardmischungen enthalten auf 1 g Natriumfluorid 0,1—50 γ Uran. Die Leuchtintensität nimmt 12 Std nach dem Schmelzen ab, bleibt dann aber etwa eine Woche konstant. Das Konzentrationsverhältnis U : NaF muß stets unter 1 : 2000 gehalten werden; alle Arbeitsbedingungen sind genau zu standardisieren.

Zur Abtrennung von anderen Elementen, die teils durch ihre Eigenfarbe, teils durch Verminderung der Fluorescenz stören, wird die salzsaure Aufschlußlösung in Gegenwart von Eisen(III) mit kohlensäurefreiem Ammoniak gefällt, wobei das Uran quantitativ beim Eisenhydroxyd bleibt, und aus der salzsauren Lösung dieses Niederschlags wird das Uran mit Ammoniumcarbonat als leichtlösliche Carbonatkomplexverbindung vom Eisen usw. getrennt. Die Durchführung dieser Trennung erfordert besondere Sorgfalt. Das Filtrat wird mit Salzsäure neutralisiert und

[1] Z. chem. Phys. **17**, 227 (1936).

[2] Henrici-Scheibe, Chem. Spektralanalyse Leipzig 1939.

[3] Z. Elektrochem. **43**, 719 (1937).

[4] Helv. Chim. Acta **33**, 25 (1950)

[5] Nichols, E. L. und M. K. Slattery, J. Opt. Soc. Amer. **12**, 449 (1926); **19**, 175 (1929).

in einer Platinschale eingedampft; nach Verjagen der Ammoniumsalze bringt man den Rückstand in einen Platintiegel und bereitet daraus wie oben angegeben die Perlen für die fluorometrische Messung. A. Eichler.

W. D. Cooke, F. Hazel und W. M. McNabb[1] beschreiben ein Verfahren zur Uranbestimmung, das auf der *Reduktion von Uran(VI) zu Uran(IV)* mit $CrCl_2$-Lösung beruht. Das entstandene Uran(IV) wird mit Eisen(III) umgesetzt und das hierbei gebildete Eisen(II) mit Dichromatlösung titriert.

Die Reduktion wird in 3 n schwefelsaurer Lösung bei 20° mit etwa dem Doppelten der theoretischen Menge $CrCl_2$ durchgeführt, wobei etwas feste Kohlensäure zugesetzt wird, um die Luftoxydation des Chrom(II) zu verhindern. Nach 2 min setzt man 2 Tropfen 0,025%ige Phenosafraninlösung zu und leitet Luft bis zum Wiederauftreten der Rosafarbe in der zunächst entfärbten Lösung durch, wodurch die vollständige Oxydation des zweiwertigen Chroms zu dreiwertigem angezeigt wird. Dann titriert man Eisen(II) nach Zusatz von Phosphorsäure mit 0,01 n $K_2Cr_2O_7$ Lösung und Diphenylaminsulfonat als Indikator. A. Kurtenacker.

In einer neuen Veröffentlichung empfehlen W. D. Cooke, F. Hazel und W. M. McNabb[2] die Anwendung eines Bleireduktors in salzsaurer Lösung an Stelle der $CrCl_2$-Lösung Dabei erhaltenes U(IV) wird ebenso wie früher mit Fe(III) aufoxydiert und das entstandene Eisen(II) wird mit Bichromatlösung titriert. Nitrat-Ion muß entfernt werden; Nickel stört nicht, auch nicht Ammonium-Ion. Eisen wird mitbestimmt.

Ausführung: 50 ml Lösung mit einem Gehalt von 40–200 mg Uran, die Schwefelsäure in 0 bis 9 n Konzentration enthalten kann, wird mit Salzsäure auf 3 n Konzentration gebracht. Man läßt durch die Reduktorsäule von 25 cm Höhe und 2 cm Durchmesser, die mit granuliertem reinen Blei gefüllt ist, die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 175 ml/min durchlaufen. Vor Gebrauch wird der Reduktor mit 6 mal 25 ml Salzsäure (1 : 15) durchgewaschen und bleibt über Nacht mit 10%iger Salzsäure mit einem Gehalt von 0,1%iger Ferrilösung bedeckt. Man fängt die durchgelaufene reduzierte Uranlösung in 10 ml 5%iger Ferrisulfatlösung auf, wäscht mit 6 mal 25 ml Salzsäure (1 : 15) nach, versetzt mit 10 ml 85%iger Phosphorsäure und titriert mit 0,05 n Kaliumbichromatlösung, wobei Diphenylaminsulfat oder 5,6-Dimethyl-1,10-phenanthrolin als Indikator gegen Ende zugesetzt wird. Eine Korrektur von 0,10 ml 0,05 n Bichromatlösung wird als Blindwert abgezogen.

Bei der colorimetrischen Uranbestimmung nach der Peroxydmethode treten Fehler auf, die T. R. Scott[3] auf den Einfluß von Bicarbonat zurückführt. Bicarbonat entsteht beim Alkalischmachen mit Natriumcarbonat der nach Trennung von anderen Elementen vorliegenden salpetersauren Uranlösung und verursacht je nach Menge und Verdünnung eine Farbschwächung der Peruranatlösung. Dies tritt auch bei tagelangem Stehen von carbonathaltigen Uranlösungen durch Einwirkung der Luftkohlensäure ein. Um diesen Fehler zu vermeiden, verwendet man zum Neutralisieren der Lösungen Ätznatron und setzt erst

[1] Anal. Chim. Acta **3**, 656 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **22**, 654 (1950).
[3] Nature **163**, 768 (1949); Analyst **75**, 100 (1950).

dann Natriumcarbonat zu. Der Fehler kann außerdem ausgeschaltet werden, wenn man nicht bei der Wellenlänge 360 mμ, sondern bei 445 mμ mißt, bei der Bicarbonat keine Verminderung der Absorption der Uranlösung bewirkt. Die Gesamtabsorption der Uranlösung beträgt aber bei 445 mμ höchstens $^1/_3$ der Absorption bei 360 mμ. Die Bestimmung ist also entsprechend weniger empfindlich. H. Zellner.

A. A. Smales und E. Furby[1] bemerken zu der Veröffentlichung von Scott[2], daß man mit Natriumhydroxyd höhere Werte erhält, als mit Natriumcarbonat bei gleichem p_H-Wert. Die Absorption bei der Wellenlänge 365 mμ ist bei p_H 12,9 um etwa 25% größer als bei etwa p_H 11. Die Verfasser empfehlen deshalb, Natriumcarbonat- oder -bicarbonatlösungen mit Natriumhydroxyd auf einen p_H-Wert von 12,9 zu bringen, um die von Scott beobachteten Schwierigkeiten zu beheben.

A. Eichler.

Über die colorimetrische Bestimmung von Uran mit Ammoniumthioglykolat berichten W. H. Davenport und P. F. Thomason[3]. Sechswertiges Uran bildet mit Ammoniumthioglykolat in alkalischer Lösung einen löslichen gelb-orange gefärbten Komplex, der bei p_H 7,6—10,7 in dem Bereich von 0,1—1,6 mg U auf 25 ml dem Beerschen Gesetz gehorcht. 1—4 ml des mit Ammoniak neutralisierten 10%igen Reagenses sind ohne Einfluß auf die Farbintensität.

Zur Bestimmung versetzt man 25 ml der neutralisierten Uranylnitratlösung mit 2 ml Ammoniumthioglykolatlösung (10 ml Thioglykolsäure mit NH_4OH neutralisiert und mit Wasser auf 100 ml verdünnt) und 2 ml (1 : 1) Ammoniak im Überschuß und mißt die Absorption gegen eine Blindprobe, die Wasser an Stelle der Uranlösung enthält. Als Standardlösung verwendet man Uranylnitratlösung mit 10,6 mg Uran im ml.

Die Farbintensität des Komplexes wird nicht beeinträchtigt durch 500 mg Chlorid, Chlorat, Nitrat oder Sulfat, 400 mg Acetat, 200 mg Fluorid oder Tartrat, 50 mg Oxalat, 20 mg Citrat. Bei Anwendung von 4 ml Reagens sind selbst 500 mg Tartrat unschädlich. Auch 100 mg Al, 50 mg Th, 5 mg Zr und 5 mg Ti stören nicht, wenn man die Fällung dieser Kationen mit 3 ml 10%iger Weinsäurelösung verhindert. Störend sind die Kationen von Eisen, Kupfer, Nickel, Kobalt und Blei. Bis zu einem Höchstbetrage des Verhältnisses Fe : U = 1 : 5 kann man die Summenabsorption beider Elemente messen und die Absorption von Eisen(III) abziehen, wenn man bei der Wellenlänge 380 mμ mißt, bei der die Absorption von Eisen(III) einen Mindestbetrag, die von Uran(VI) aber einen Höchstbetrag aufweist.

R. Lang.

Kobalt. Zur *Schnellbestimmung des Kobalts* fällen J. M. Korenman und E. M. Punčik[4] als $K_2Na[Co(No_2)_6]$ und messen das Volumen des Niederschlages.

In Reagensgläsern von 6—7 ml Inhalt, deren unterer Teil zu einer 15—18 mm langen Capillare ausgezogen ist, fügt man zu 1—2 ml der zu untersuchenden Lösung

[1] Nature **164**, 579 (1949).
[2] Nature **163**, 768 (1949).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 1093 (1949).
[4] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **31**, 134 (1949).

0,25 ml 30%ige Essigsäure und 4 ml eines Gemisches von 1 Teil n KNO_3- und 2 Teilen 3 n $NaNO_2$-Lösung. Bei mehr als 0,05 mg $Co^{\cdot\cdot}$ verläuft die Niederschlagsbildung schnell, bei 0,01—0,005 mg $Co^{\cdot\cdot}$ tritt nach 2—3 Std eine schwache Trübung ein. Nach Zugabe der Reagenzien werden die Reagensgläser 5 min bei 2000 U/min zentrifugiert. Die Kobaltmenge in der zu untersuchenden Probe ist linear abhängig von der Niederschlagshöhe in der Capillare und kann durch Vergleich mit Standardproben ermittelt werden. A. Trofimow.

Kleine Mengen von Kobalt und Nickel nebeneinander lassen sich nach M. H. Perry und E. J. Serfass[1] auf Grund der Reaktion mit 3-Nitrososalicylsäure mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2% colorimetrisch bestimmen. Kobalt bildet einen braunen, in Petroläther löslichen Komplex. Nickel einen roten, wasserlöslichen Komplex. Das Beersche Gesetz gilt für die Lösungen beider Komplexe.

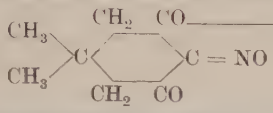
Die Kobalt und Nickel enthaltende Lösung wird mit Acetat-Essigsäure tropfenweise auf pH 5,6—6,0 gepuffert und mit je 5 ml der konzentrierten Lösung des Reagenses in Petroläther wiederholt 1 min lang erschöpfend ausgeschüttelt. Die braunen Kobaltauszüge werden in einem 25 ml-Meßkolben gesammelt, mit Petroläther zur Marke aufgefüllt und im Photometer mit Grünfilter (Durchlässigkeitsmaximum 525 mμ) gemessen. Zur Nickelbestimmung wird die wäßrige Schicht von pH 5,6—6,0 neuerdings mit 5 ml Reagens wiederholt 1 min lang weiter ausgeschüttelt, bis die Petrolätherschicht ihre grüne Farbe beibehält. Die rote wäßrige Nickelkomplexlösung wird in einem 25 ml-Meßkolben gesammelt und zur Marke aufgefüllt. Man mißt im Photometer bei 500 mμ mit Grünfilter. Als Blindmuster wird destiliertes Wasser in gleicher Weise behandelt. Für Kobalt ist kein Blindmuster nötig, weil die 3-Nitrososalicylsäure bei 525 mμ nicht absorbiert. Der Kobalt- und Nickelgehalt wird entsprechend angefertigten Eichkurven entnommen. Eisen als grüner Ferrokomplex stört, kann aber bis zu 1000 μg durch Oxydation beseitigt werden. Kupfer bildet einen wasserlöslichen roten Komplex und wird bei pH 5,6 bis 6,0 zusammen mit Nickel erfaßt; bei pH 4,0 kann man Kupfer allein bestimmen und so den reinen Nickelwert durch Abzug erhalten. H. Zellner.

Nach R. Přibil und V. Malíčký[2] kann Kobalt in Gegenwart von Äthylendiamintetraacetat (Komplexon)[3] *cerimetrisch* bestimmt werden, indem es aus der zweiwertigen in die dreiwertige Stufe übergeführt wird. Die Oxydation vollzieht sich am raschesten in schwach saurer (essigsaurer) Lösung. Um die Abscheidung von überschüssigem Komplexon als freie Säure zu verhindern, setzt man der Lösung Calciumacetat zu.

Cu, Cr, Zn, Al, Fe, Mg, Ca stören nicht, wenn für je 10 ml m Lösung jedes Elements wenigstens 1 g Komplexon verwendet wird. Mn und Ni stören. Man entfernt Mangan mit Kaliumchlorat, kleine Mengen Nickel mit Dimethylglyoxim. Das Verfahren eignet sich für die Kobaltbestimmung im Stahl.

Die zu untersuchende neutrale Lösung soll höchstens 30—35 mg Co in 100 ml enthalten; dann gibt man auf 100 ml Lösung 0,5 g Komplexon und 1 g Calciumacetat zu und titriert potentiometrisch mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung. Die Potentialeinstellung erfordert nach jedem Zusatz 2 min, bei kleinen Kobaltmengen 4—5 min.

[1] Analytic. Chemistry **22**, 565 (1950).
[2] Coll. čechoslov. chem. Commun. **14**, 413 (1949).
[3] Vgl. diese Z. **132**, 39 (1951).

Zur colorimetrischen Bestimmung des Kobalts eignet sich nach S. Ch. Shome[1] die Reaktion mit Isonitrosodimethyldihydroresorcin (Isonitrosodimedon), das mit Kobalt ein schwer lösliches, orangerot gefärbtes innerkomplexes Salz  liefert. Die Reaktion ist bereits zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Kobalts empfohlen worden[2]. Außer mit Kobalt reagiert der Stoff mit $Fe^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$[3].

Man versetzt 0,5—10 ml Kobaltlösung mit 25 ml Alkohol und 10 ml der 0,1%-igen Lösung des Reagenses. Dann gibt man Essigsäure-Acetatpuffer zu, füllt mit Wasser auf 50 ml auf und mißt die Durchlässigkeit nach 10 min bei 510 mμ. Mit den gleichen Mengen an Reagenzien wird eine Blindprobe angesetzt.

Der p_H-Wert hat zwischen 3 und 13 keinen Einfluß auf die Farbe, ein Überschuß an Reagens stört nicht. Das Beersche Gesetz gilt. Das Absorptionsmaximum liegt bei 480 mμ. Die Farbe ist mehrere Wochen beständig. Man kann noch 1 Teil Co in 20000000 Teilen Lösung nachweisen.

In Gegenwart von 4 μg Co können ohne Störung vorhanden sein 45 μg $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, 30 μg Ni, 500 μg und mehr Al, Mn, Zn, Tartrat, Oxalat, Phosphat, Molybdat, Vanadat, Wolframat. Cu und Cyanid dürfen nicht zugegen sein. A. Kurtenacker.

Über die Bestimmung von Kobalt und von Wasser durch Messung der Lichtabsorption der intensiv blau gefärbten Lösung von Kobalt(II)-chlorid in absolutem Äthanol berichten G. H. Ayres und B. V. Glanville[4]. Das Minimum der Lichtdurchlässigkeit der alkoholischen $CoCl_2$-Lösung liegt bei der Wellenlänge 655 mμ, bei der auch die Messung durchgeführt wird. Die Farbintensität ändert sich nicht mit der Zeit, wohl aber wächst sie mit der Temperatur im untersuchten Bereich von 15—30°. Wie Abb. 1 zeigt, wird das Beersche Gesetz nicht streng erfüllt. Man entnimmt deshalb den Kobaltgehalt der Eichkurve. Zu ihrer Aufstellung dient eine auf genau 500 ml verdünnte Lösung von 2,0186 g $CoCl_2\,6\,H_2O$ in absolutem Äthanol, die also 1 g Co auf 100 ml enthält. Von dieser Lösung werden durch Verdünnen mit Äthanol passende Konzentrationen hergestellt. Man bringt sie im Thermostaten auf 25° und mißt unverzüglich gegen das reine Lösungsmittel bei 25°. Im optimalen Bereich von 0,1—0,4 g Co auf 1000 ml (vgl. Abb. 1) beträgt die Genauigkeit 0,5% der Konzentration.

Nickel bis zu 0,5%, Kupfer bis zu 1% und Eisen bis zu 5% der Kobaltmenge stören nicht.

Das Verfahren wurde an der Bestimmung von Kobalt in Kobaltnitrat (nach Abrauchen mit Salzsäure) und in einem legierten Stahl erprobt. Der Stahl, der neben 8,45% Co größere Mengen Mo, W, Cr, V und je etwa 0,1% Ni und Cu ent-

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 679 (1949).

[2] Guha-Sirgar, S. S. und S. C. Bhattacharyya, J. Ind. Chem. Soc. **18**, 155 (1941).

[3] Über die colorimetrische Bestimmung von Eisen mit Isonitrosodimedon vgl. S. Ch. Shome, Analytic. Chemistry **20**, 1205 (1948).

[4] Analytic. Chemistry **21**, 930 (1949).

hielt, wurde in Salz-Salpetersäure gelöst, die Lösung wurde mit ZnO gefällt, das Filtrat wiederholt mit konzentrierter Salzsäure zur Trocknis verdampft, der Rückstand schließlich in Äthanol gelöst. Man fand 8,40 bzw. 8,38% Co.

Wasser verändert die Farbe der Kobaltchlorid-Äthanollösungen und erhöht deren Lichtdurchlässigkeit wie Abb. 2 zeigt. Dieser Effekt ist die Grundlage der *Bestimmung von Wasser in Äthanol.* Der optimale Bereich ist etwa 1—5% Wasser mit einer maximalen Bestimmungsgenauigkeit von 0,3—0,5%, die von der Konzentration des Kobaltchlorids abhängt. Bei zu großem Wassergehalt verdünnt man die Probe

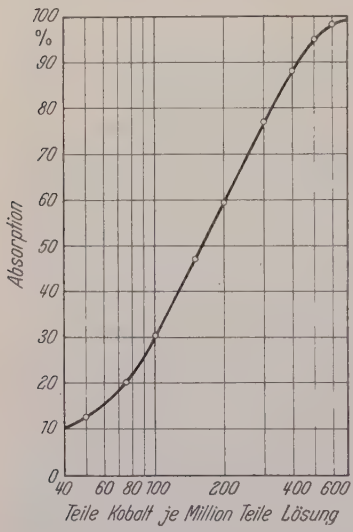


Abb. 1.

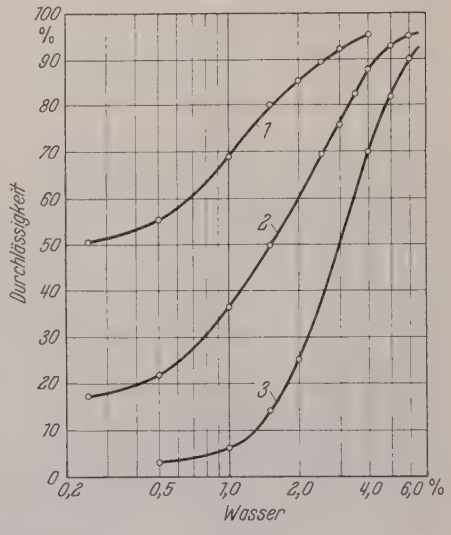


Abb. 2.

Abb. 1. Eichkurve von $CoCl_2$-Lösung in Äthanol.

Abb. 2. Durchlässigkeitskurven von $CoCl_2$-Lösungen in Äthanol-Wassermischungen.
Kurve 1 .... 200 Teile Co je Million Teile Lösung.
„ 2 .... 400 „ „ „ „ „ „
„ 3 .... 1000 „ „ „ „ „ „

mit absolutem Äthanol, bei zu kleinem Wassergehalt mit Wasser, um den Wassergehalt auf den optimalen Bereich zu bringen und setzt die hinzugefügten Mengen in Rechnung. R. Lang.

Zur polarographischen Bestimmung von Kobalt geben J. I. Watters und I. M. Kolthoff[1] ein Verfahren an, das auf der Reduktion von Kobalt(III)-Ammin zu Kobalt(II)-Ammin beruht. Nickel und Zink stören selbst in großen Mengen nicht. Auch Vanadat und Molybdat stören nicht. Größere Mengen Eisen werden durch Extraktion mit Isopropyläther entfernt. Für die Trennung von Mangan fällt man mit α-Nitroso-β-Naphthol. Damit fallen auch Cu und Fe vollständig, Ag, Bi, Cr und Sn teilweise. Für die Entfernung von Kupfer eignet sich auch die Fällung mit Zn-Amalgam. Chromat wird vor dem Kobalt zu Cr(III)

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1466 (1949).

reduziert und stört deshalb. Man fällt es vor der Kobaltbestimmung mit $Ba(ClO_4)_2$-Lösung.

Man versetzt 25 ml der zu untersuchenden Probe, die 1—120 mg Co als Nitrat, Sulfat, Chlorid oder Perchlorat enthalten kann, mit 10 ml m Ammoniumchloridlösung, 40 ml 6,25 m Ammoniumhydroxydlösung und etwa 1 g Natriumperborat, kocht zur Zerstörung des überschüssigen Oxydationsmittels 10 min im Wasserbad am Rückflußkühler, überführt nach dem Abkühlen in einen 100 ml-Meßkolben und füllt nach Zugabe von 2 ml 1%iger Gelatinelösung zur Marke auf.

Man bringt einen Teil in die polarographische Zelle und leitet zur Entfernung von Sauerstoff 15 min Stickstoff durch die Lösung. Bei der Aufnahme des Polarogramms erhält man zunächst die der Reduktion Kobalt(III) zu Kobalt(II) entsprechende Stufe, ehe die von Nickel oder Zink auftauchen. Das Halbstufenpotential gegen die gesättigte Kalomelelektrode liegt bei — 0,534 V. Die Höhe der Stufe ist proportional der Konzentration an Kobalt.

Reaktionen auf Wismut und Kobalt werden von H. A. Potratz und J. M. Rosen[1] beschrieben. Es handelt sich um Reaktionen von organischen Oniumverbindungen mit dem Wismutjodid-Komplex $[BiJ_4]^-$ und dem Kobaltrhodanidkomplex $[Co(SCN)_4]^{-2}$. An Oniumverbindungen wurden verschiedene Ammonium-, Phosphonium-, Arsonium-, Antimonium-, Oxonium-, Sulfonium-, Selenonium-, Telluronium- und Jodonium-Ionen untersucht.

Mit *Wismut* reagieren alle empfindlich. Genauer wurden zwei Reagenzien, nämlich Tetraphenylarsoniumbromid und Triphenylsulfoniumbromid geprüft, die mit schwach saurer Wismut- und KJ-Lösung einen orangefarbenen Fleck auf Tüpfelpapier geben (Erfassungsgrenze 0,1 μg Bi).

Zum Nachweis von *Kobalt* wird die Bildung eines blauen, chloroformlöslichen Niederschlages benutzt, der bei Zugabe von Triphenylsulfonium-Ion zu einer Lösung von Kobalt(II)-Ion und überschüssigem Rhodanid-Ion entsteht. Die Grenze der Empfindlichkeit liegt bei einer Verdünnung von 1 zu 1000000.

U. Feldmann.

Bei Überprüfung der Reaktionen auf Kobalt kommen Raymonde Duval und Cl. Duval[2] zu dem Ergebnis, daß von den bekannten Reaktionen die Mikrokrystallfällung mit Zinkquecksilber(II)-thiocyanat, ferner die Reaktionen mit den Nitrosonaphtholen und die Reaktion mit Alkalithiocyanat und Amylalkohol gut brauchbar sind[3]. Außerdem wird folgende Reaktion mit Alkalithiosulfat vorgeschlagen.

Man versetzt einen Tropfen der zu prüfenden Lösung auf Papier oder Tüpfelplatte mit einem großen Überschuß an feinkörnigem Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$). Bei Gegenwart von Kobalt färben sich die Kryställchen blau, oder es bildet sich um sie auf Papier ein blauer Rand. An der Grenzkonzentration dauert das Eintreten der Reaktion bis zu 20 min. In einem Tropfen von 0,053 ml lassen sich noch 0,98 μg Kobalt nachweisen.

Kupfer bildet mit dem Reagens eine ungefärbte Verbindung, Eisen(III)-lösungen werden heller, Uran(VI)-Lösungen dagegen dunkler. Nickel stört nicht in einer Menge bis zum 100fachen Überschuß, ebensowenig Aluminium, Mangan, Zink,

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1276 (1949).

[2] Analytica Chimica Acta **2**, 307 (1948).

[3] Alle genannten Reaktionen sind in „Réactifs pour l'Analyse qualitative minérale, deuxième Rapport", S. 156—161, angeführt (Verlag Wepf & Cie, Basel 1945).

Beryllium, Chromat-Ion, Thorium, Cerium und Titan. Ionen, welche wie Silber oder Wismut mit Thiosulfat allmählich schwarze Niederschläge bilden, stören.

A. Eichler.

Zum Kobaltnachweis in der Perle macht M. Kohn[1] darauf aufmerksam, daß die Boraxperle blau und die Phosphorsalzperle violettblau ist, was nicht in allen Lehrbüchern klar zum Ausdruck kommt. Wird indes Phosphorsalz ($NaNH_4HPO_4$) mit Na_2CO_3, K_2CO_3, Na_2HPO_4 oder Na_3PO_4 und dem Kobaltsalz zusammengeschmolzen, so bilden sich blaugefärbte Perlen wechselnder Zusammensetzung aus Pyrophosphaten bzw. Metaphosphaten, die in Wasser vollkommen mit rotvioletter Farbe löslich sind. H. Zellner.

Platinmetalle. Eine hochempfindliche *Farbreaktion auf Ruthenium und Osmium* erhält man nach V. J. Kuznecov[2] mit α-Naphthylamin-Sulfanilsäure.

Für die Herstellung der Reagenslösung werden in einem Gemisch von 2,5 ml Salpetersäure (1,4) und 250 ml Wasser 1,0 g farbloses α-Naphthylamin und 1,5 g Sulfanilsäure gelöst. Die Lösung wird filtriert und in einem geschlossenen Gefäß im Dunkeln aufbewahrt. Die zu untersuchende neutrale Lösung wird mit gleicher Menge Reagenslösung 10—30 min auf siedendem Wasserbad erwärmt. Bei Anwesenheit von Ruthenium und Osmium entsteht eine rosa Färbung. In einer Schichtdicke von 5 cm ist Ruthenium noch bei einer Verdünnung von 1 : 0,5 bis $1{,}0 \cdot 10^9$, Osmium bei 1 : 1 bis $2 \cdot 10^9$, nachzuweisen. Thioharnstofflösungen beider Elemente geben die Reaktion nicht. Salpetrige Säure und Oxydationsmittel stören den Nachweis. Die Reaktion ist noch anwendbar neben der 1000fachen Menge von Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Rh, Pd, Ir oder Pt. A. Trofimow.

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von achtwertigem Osmium benutzen G. H. Ayres und W. N. Wells[3] die Reaktion mit Thioharnstoff. Es entsteht eine rosarote Färbung mit einem ziemlich scharfen Absorptionsmaximum bei 480 mμ und einer etwas niedrigeren und breiteren Bande bei etwa 540 mμ. Das Beersche Gesetz gilt. Die Farbe ist 8 Tage haltbar. Der Temperatureinfluß ist gering, die Durchlässigkeit nimmt zwischen 25 und 45° um etwa 0,1% je 1° C Temperaturanstieg zu. Von den Platinmetallen stören nur Palladium und Ruthenium in größeren Mengen (in 1 Million Teile Lösung können 5 Teile Pd und 2 Teile Ru neben 20 Teilen Os zugegen sein).

Man versetzt 50 ml der zu untersuchenden Lösung (die am besten 8—40 Teile Osmium je Million enthält) im 100 ml-Meßkolben mit 10 ml 6 m Schwefelsäure und 1 ml 10%iger Thioharnstofflösung und füllt zur Marke auf. Die Farbe erreicht innerhalb 10 min einen konstanten Wert. Man mißt bei 480 oder 540 mμ gegen eine Blindprobe und liest den Osmiumgehalt aus einer Eichkurve ab. Zur Aufstellung der Eichkurve dient eine Lösung von Osmiumtetroxyd in sehr verdünnter Natronlauge, deren Osmiumgehalt jodometrisch festgestellt wird.

U. Feldmann.

Die bei der *Rhodiumanalyse* anfallenden Blei-Rhodium-Reguli werden nach W. F. Allen und F. E. Beamish[4] einem Scheideverfahren mit

[1] Analytica chimica Acta **3**, 569 (1949).
[2] Dokl. Akad. Nauk SSSR. N. S. **70**, 629 (1950).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 317 (1950).
[4] Analytic. Chemistry **22**, 451 (1950).

Perchlorsäure (Fehlergrenze $\pm$ 1%) oder — bei Gegenwart von Kupfer — mit Salpetersäure (Fehler —2 bis —3%) unterworfen. Das Rhodium wird danach in salzsaurer Lösung mit Thiobarbitursäure gefällt und als Metall gewogen. Kleinere Mengen von Blei, Zink und Nickel stören bei dieser Methode nicht.

Salpetersaures Scheideverfahren: Man behandelt den Regulus (etwa 25 g) mit 125 ml Salpetersäure (1 : 4) bis zum Nachlassen der sichtbaren Reaktion auf einem Dampfbad, filtriert, wäscht mit 50 ml heißer Ammoniumacetatlösung und löst Rückstand samt Filter mit 5 ml konzentrierter Schwefelsäure unter mehrmaligem Zusatz von 30%igem Wasserstoffperoxyd. Aus dieser Lösung wird Rhodium nach dem unten beschriebenen Verfahren abgeschieden. — Filtrat und Waschflüssigkeit von der obigen Scheidelösung werden mit einer wäßrigen Aufschwemmung von 100 mg Zinkstaub versetzt und 6—8 Std auf dem Dampfbad erhitzt. Der durch die Reduktion erhaltene Rhodiumniederschlag wird abfiltriert. Man verfährt mit ihm und dem Filter wie oben angegeben.

Perchlorsaures Scheideverfahren: Der etwa 25 g schwere Regulus wird mit 35 ml 72%iger Perchlorsäure in einem 500 ml Rundkolben über kleiner Flamme erhitzt. Wenn das Schäumen nachläßt, wird gekühlt und das Bleiperchlorat durch Zugabe von 100 ml Wasser gelöst. Der Rückstand wird abfiltriert und mit 50 ml heißem Wasser gewaschen. Filtrat und Waschflüssigkeit werden über Nacht mit 500 mg Zinkstaub (in wäßriger Suspension) behandelt. Den Rückstand filtriert man ab und wäscht ihn mit 50 ml heißem Wasser. Die Behandlung des Filtrats und der Waschflüssigkeit mit 500 mg Zinkstaub wird wiederholt. Die 3 Niederschläge löst man in 5 ml konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd, wie oben angegeben, verdünnt nach der Abkühlung mit 50 ml Wasser, kühlt und filtriert. Ist eine merkliche Menge Bleisulfat zugegen, werden Niederschlag und Filter nochmals mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd aufgeschlossen, die Lösung verdünnt und filtriert. Die vereinigten Filtrate raucht man bis auf 5 ml ab. Die Rhodiumsulfatlösung wird nach dem folgenden Verfahren analysiert.

Rhodiumbestimmung: Man setzt der auf 5 ml abgerauchten schwefelsauren Rhodiumlösung 50 ml 20%ige Ammoniumchloridlösung zu und verdampft bis zur Abscheidung von Krystallen, um das Sulfat in Chlorid umzuwandeln. Man nimmt in Wasser auf, filtriert, verdünnt auf 200 ml, erhitzt zum Sieden, versetzt mit 10 ml Thiobarbitursäurelösung (1,4 g/100 ml Äthanol) und kocht weitere 2 Std, wobei man das Volumen der Lösung konstant hält. Stoßen vermeidet man durch etwas Filterbrei. Man filtriert dann und wäscht mit 50 ml 10%iger Ammoniumacetatlösung. Niederschlag und Filter werden, wie oben beschrieben, mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd aufgeschlossen, und das Verfahren wird wiederholt. Nach der Umfällung werden Filter und Niederschlag getrocknet, 15 min auf 850° erhitzt und anschließend 10 min mit Wasserstoff reduziert. Man läßt 5 min in Wasserstoff- und weitere 5 min in Stickstoffatmosphäre abkühlen und läßt je 10 min im Exsiccator und auf der Waage stehen. Konzentrierte Lösungen von Calciumnitrat sorgen im Exsiccator und im Waagengehäuse für konstante Feuchtigkeit. H. Mesech.

Die Trennung des Rhodiums von Iridium auf elektrolytischem Wege kann nach W. M. McNevin und S. M. Tuthill[1] unter folgenden Voraussetzungen durchgeführt werden: Die Abscheidung muß unter Kontrolle des Kathodenpotentials stattfinden, das man mit Hilfe einer von

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1052 (1949).

J. J. Lingane[1] angegebenen Vorrichtung automatisch regulieren kann. Der Elektrolyt besteht aus salzsaurer 3,5 m Ammoniumchloridlösung. Das abgeschiedene Rhodium ist oxydhaltig und muß im Wasserstoffstrom bei 450° reduziert werden. Eine hierfür besonders konstruierte Apparatur, bei welcher im Wechsel von Luft und Wasserstoff stets erst ein Stickstoffstrom zwischengeschaltet wird, wird beschrieben.

Die im Verlaufe des Analysenganges nach Gilchrist-Wichers[2] zur Trennung der Platingruppe mit Natriumbromat abgeschiedenen Dioxydhydrate von Rhodium und Iridium werden nach dem Auswaschen in Salzsäure gelöst und mit Königswasser und Salzsäure wiederholt zur Trockene gedampft; den Rückstand nimmt man mit 15 ml Wasser und 5 ml 1 : 10 verdünnter Salzsäure auf, leitet 5 min lang Chlorgas durch die Lösung, erwärmt 5 min lang auf 50° C, kühlt auf Raumtemperatur, fügt 18,7 g Ammoniumchlorid zu, verdünnt auf 50 ml und leitet nochmals Chlorgas ein. In Anwesenheit von viel Iridium tritt hier ein Niederschlag auf. Man reduziert den Chlorüberschuß durch Zugabe von 1 g $NH_2OH \cdot HCl$, das gleichzeitig als anodischer Depolarisator dient um die anodische Chlorentwicklung während der Elektrolyse zu verhindern. Nach Zugabe von 1 g Ammoniumsulfat und Verdünnen der Lösung auf 100 ml wird elektrolysiert, indem man das Kathodenpotential in Abständen von 20—25 min von dem Anfangswert von — 0,25 Volt auf — 0,30, — 0,35 Volt und schließlich auf — 0,40 Volt erhöht. Man überzeugt sich von der vollständigen Fällung des Rhodiums durch Prüfen mit Zinn(II)-chlorid (Rosafärbung), wäscht die Kathode ohne Stromunterbrechung mit Wasser, hierauf mit Alkohol, erhitzt auf 450° C in Wasserstoffstrom und wägt. Das abgeschiedene Metall ist frei von Iridium. Zur Entfernung des Rhodiums von der Platinelektrode schmilzt man sie mit Pyrosulfat. A. Eichler.

Um Iridium in volumetrischer Mikroanalyse zu bestimmen, untersuchten G. Milazzo und L. Paoloni[3] die näheren Bedingungen. Unter Anlehnung an die von G. Milazzo veröffentlichte mikroanalytische Goldbestimmung[4] titrieren sie das als $IrCl_6''$-Anion vorhandene vierwertige Iridium mit Kaliumferrocyanid- oder Hydrochinonlösung unter Verwendung von o-Dianisidin als Indikator, wobei sich quantitativ dreiwertiges $IrCl_6'''$ bildet.

Zur Herstellung von Aufschluß und Lösung des Materials befeuchtet man ein inniges Gemisch von 1 Gewichtsteil Iridium mit 4 Teilen Natriumchlorid mit gesättigter Natriumchloridlösung im Quarz- oder Porzellanschiffchen, trocknet und erhitzt im trockenen Chlorstrom bei langsamer Temperatursteigerung bis 820° während 10 –12 Std. Die geschmolzene zum Teil sublimierte Masse löst sich leicht in 0,5 n Salzsäure. Die dabei entstehende Mischung von Chloroiridat und Chloroiridit muß quantitativ zu Iridat oxydiert werden. Das geschieht nach Eindampfen durch Trocknen unter vermindertem Druck im Vakuumexsiccator über festem Natriumhydroxyd nach öfterem Befeuchten mit Königswasser und Wasser. Zur Titration in 3 ml Mikrobürette mit 0,01 Teilung benützt man 0,005 n Kaliumferrocyanid- bzw. Hydrochinonlösung (stabilisiert mit 20 ml konzentrierter Salzsäure/l) für etwa 3 mg Iridium in 20—25 ml Lösung, sowie 1 ml o-Dianisidinlösung

[1] Lingane, J. J.: Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **17**, 332 (1945).

[2] Gilchrist, R., u. E. Wichers: J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2565 (1935); vgl. diese Z. **109**, 123 (1937).

[3] Rec. Istituto Superior di Sanità **12**, 693 (1949); Ann. Chim. applicata **39**, 647 (1949): Monatsh. Chem. **81**, 155 (1950).

[4] Analytica Chimica Acta **3**, 126 (1949); vgl. diese Z. **131**, 442 (1950).

(0,2 g Dianisidin gelöst mit 1 ml konzentrierter Salzsäure in 200 ml Wasser). Störende Begleitmetalle sind leicht zu entfernen: Os durch NO_2 bei 276°, Ru durch Destillation mit Cl_2 oder $NaBrO_3$, Pd mit Dimethylglyoxim, Au durch Hydrolyse des Iridats mit $NaBr$-$NaBrO_3$. Platin und Rhodium stören nur wegen der Eigenfarbe ihrer Verbindungen. H. Zellner.

Zum empfindlichen Nachweis von Palladium eignet sich nach Ph. W. West und E. S. Amis[1] die Reaktion mit Pararosanilinhydrochlorid (p-Fuchsin). Die Lösung des Farbstoffes wird durch kleine Mengen Palladiumchlorid entfärbt, größere Mengen veranlassen die Bildung eines fein verteilten braunen Niederschlages. Als Reagens dient eine 0,01%ige wäßrige Lösung von p-Fuchsin. Man bringt einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung und einen Tropfen Wasser in die Vertiefung einer Tüpfelplatte und fügt einen Tropfen der p-Fuchsinlösung hinzu. Stark saure Lösungen bringt man zunächst mit Natronlauge auf p_H 2—4 (Prüfung mit Universalindikatorpapier). Die Erfassungsgrenze beträgt 0,01 μg, die Grenzkonzentration 1 : 750000.

Au(III)-, Hg(I)-, Hg(II)- und Pt(IV)-salze reagieren wie Palladiumverbindungen, Platin aber erst in Lösungen, die mehr als 5 mg Pt/ml enthalten. Zur Unterscheidung dieser Metalle von Palladium fügt man der mit Fuchsin versetzten Lösung einen Krystall Natriumhypophosphit zu. In der palladiumhaltigen Lösung entsteht nach wenigen Sekunden ein schwarzer Niederschlag von Palladiummetall, die Au- und Pt-haltigen Lösungen werden nicht sichtbar verändert, Hg(I) gibt erst nach langem Stehen einen purpurroten Niederschlag. Iridium(III) verhindert in Konzentrationen von mehr als 5 mg Ir/ml das Erkennen der Palladiumreaktion durch seine Eigenfarbe. Man beseitigt die Störung, indem man der Lösung Thiosulfat bis zum Verschwinden der Iridiumfarbe zufügt. Ein Überschuß an Thiosulfat soll vermieden werden. Störend wirken ferner Bi-, Tl(I)-salze, komplexbildende Anionen (Cyanid, Oxalat usw.) und stark gefärbte Ionen (MnO_4', V'''). Gegenüber den bekannten Palladiumreaktionen mit Thiosulfat oder p-Nitrosodiphenylamin hat die Fuchsinreaktion den Vorteil, daß die Störungen durch Gold, Quecksilber und Platin leicht zu erkennen sind und daß farbige Ionen weniger hindern.

Durch spektrophotometrische Messungen stellten West und Amis[1] fest, daß die Verbindung zwischen Fuchsin und Palladiumchlorid die Zusammensetzung $2(C_{19}H_{17}N_3HCl) \cdot 3PdCl_2$ besitzt. Ph. West[2] gelang es, entsprechende Gold(III)- und Palladium-Gold-Verbindungen mit den Formeln $3AuCl_3(C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl)$, $2AuCl_3(C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl)$ bzw. $4AuCl_3 \cdot PdCl_2 \cdot 2(C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl)$ herzustellen und zu isolieren.

Die Verbindungen sind nach West[2] als zweikernige „*Chelat*"-Verbindungen mit vielgliedrigen Ringen[3] aufzufassen. Sie sind überraschend stabil, derart, daß z. B. die Goldverbindungen wie oben angegeben selbst durch Hypophosphite nicht reduziert werden. Andere Farbstoffe der Triphenylmethanreihe, welche methylierte Aminogruppen enthalten, wie Malachitgrün, Krystallviolett, Methylviolett geben mit Gold(III)- und Palladium(II)-Salzen ebenfalls Fällungen, doch sind diese Reaktionen für eine analytische Auswertung zu wenig empfindlich. A. Eichler.

[1] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 400 (1946).

[2] Analytica Chimica Acta **2**, 133 (1948).

[3] Als „Chelatbindung", d. h. Krebsscherenbindung, wird in der angelsächsischen chemischen Literatur zuweilen solche Art fünfgliedriger Ringsysteme bezeichnet, bei der eine der Ringbildungen eine Nebenvalenz ist. Schlenk, W.: Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, II, S. 575 (1939).

Den Nachweis kleiner Palladiummengen mit 5-Methyl-8-Oxychinolin (Methyloxin) führt man nach A. SÁ[1] in Gegenwart von Natriumacetat und Essigsäure durch, wobei sich eine Verbindung der Zusammensetzung $(C_{10}H_8NO)_2Pd \cdot \frac{1}{2}H_2O$ bildet. Die Fällung erfolgt in der Wärme. Der voluminöse zinnoberrote Niederschlag ist in Chloroform löslich.

Man fügt zu 1 ml der Palladiumsalz-Lösung, deren Acidität unter 0,1 n liegen soll, 1 Tropfen Pufferlösung (10 g Na-acetat, kryst., 10 ml Eisessig, dann auf 100 ml mit Wasser auffüllen), sowie 1 Tropfen der Methyloxinlösung (3,97 g 5-Methyl-8-Oxychinolin werden in 13 ml 2 n Salzsäure gelöst und auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt). Die Mischung wird 1 min auf 80—90° erhitzt und nach dem Erkalten mit 0,5 ml Chloroform extrahiert. Ist der Säuregehalt der zu untersuchenden Lösung niedriger als 0,1 n, so treten wasserreiche, schwer extrahierbare Verbindungen auf. Die Chloroformlösung wird mit Säure gewaschen, getrocknet. Das Chloroform wird abgedampft, der Niederschlag rasch im H_2SO_4-Exsiccator getrocknet, dann einige Minuten über 0,05 n Salzsäure im Exsiccator stehengelassen. In wenigen Augenblicken bilden sich die roten Krystalle der Palladium-Methyloxin-Verbindung. 0,09 μg Pd können in 1 ml Lösung nachgewiesen werden.

Die Reaktion eignet sich auch zum Nachweis von Palladium neben anderen Platinmetallen und neben Gold. Zum Nachweis neben Platin fügt man zu der zu untersuchenden Lösung 4 Tropfen der Eisessiglösung und 0,10 g NaCl pro ml der vorhandenen Flüssigkeitsmenge. Nach dem Erwärmen auf 80—90° fügt man 1 Tropfen des Reagenses hinzu und erwärmt mindestens weitere 3 min. Nach dem Erkalten wird mit Chloroform extrahiert, die Chloroform-Lösung wird mit n Salzsäure und Wasser gewaschen und das Chloroform schließlich verdampft. Bei unsicherer Reaktion fügt man dem Rückstand einige Tropfen 70% igen Alkohol zu, worauf die charakteristische Farbe des Palladiumkomplexes erscheint. Ähnlich wird der Palladium-Nachweis neben Iridium, Osmium und Gold durchgeführt. 1 μg Palladium kann in Anwesenheit von 7500 μg Au, 2000 μg Ir, 10000 μg Pt, 15000 μg Os oder 10000 μg Rh erkannt werden. E. Baertich.

Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Palladium eignet sich nach R. C. Voter, Ch. V. Banks und H. Diehl[2] die Reaktion mit 1,2-Cyclohexandion-dioxim (genannt Nioxim). Das in Wasser gelöste Reagens gibt mit Palladiumsalz einen sehr schwer löslichen gelben Niederschlag von der Zusammensetzung $Pd(C_6H_6O_2N_2)_2$, der noch in einer Verdünnung von 5—10 Teilen Pd in 10000000 Teilen Lösung zu erkennen ist. In dieser Verdünnung versagt bereits der bekannte Pd-Nachweis mit Dimethylglyoxim.

Für die quantitative Bestimmung fällt man aus schwach saurer Lösung zwischen p_H 0,7 und p_H5. U, Be, Ru, Al, La, Zn, Cd, Alkali- und Erdalkalisalze, Cl′, SO_4'', NO_3', Acetat, Tartrat oder Sulfosalicylat stören nicht. Auch ein Überschuß an Reagens stört nicht. Die Bestimmung kann in Gegenwart von Platin durchgeführt werden. Mit Gold entsteht bei 60° ein Niederschlag.

Arbeitsvorschrift: Man verdünnt die 5—20 mg Pd enthaltende Lösung auf 200 ml. Der p_H-Wert soll je nach Art der vorhandenen Kationen zwischen 1 und 5 liegen. Man erhitzt auf 60°, läßt aus einer Pipette langsam 0,43 ml 0,8%iger

[1] Rev. Asoc. bioquim. argent. **16**, 7 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **20**, 652 (1948).

wäßriger Nioxim-Lösung für jedes Milligramm Pd unter Rühren zufließen, beläßt 30 min lang unter gelegentlichem Rühren auf 60°, filtriert dann durch Filtertiegel, wäscht mit heißem Wasser, trocknet bei 110° und wägt. A. KURTENACKER.

Nach D. E. RYAN und P. FAINER[1] kann *Palladium* als Verbindung mit 1,10-Phenanthrolin, $Pd \cdot C_{12}H_8N_2Cl_2$, abgeschieden und durch Wägung bestimmt werden.

Man verdünnt die zu untersuchende Lösung auf etwa 150 ml, fällt mit 0,5%iger Lösung von 1,10-Phenanthrolin, filtriert nach 2 Std durch einen Porzellanfiltertiegel, wäscht mit 1%iger Salzsäure, trocknet bei 110° und wägt. Faktor für Pd = 0,2982.

Neben Jr und Pt erhält man um etwa 2% zu hohe Resultate. Wenn man aber den Niederschlag glüht, den Rückstand in Königswasser löst und die Bestimmung wiederholt, sind die Resultate richtig. Rh stört die Pd-Bestimmung nicht.

Nach D. E. RYAN[2] kann an Stelle von Phenanthrolin auch 2,2-Dipyridyl als Fällungsreagens Verwendung finden, es ist aber dem Phenanthrolin wegen der größeren Löslichkeit seiner Palladiumverbindung unterlegen. H. MESECH.

Zur Trennung und Bestimmung sehr kleiner Silberspuren in Palladium (hier z. B. durch Neutronenbeschuß des Palladiums entstanden[3]) kann nach J. C. GRIESS jr. und L. B. ROGERS[4] mit gutem Erfolg die elektrolytische Abscheidung herangezogen werden.

Zur Orientierung über die überhaupt in Frage kommenden (in der Literatur zum Teil nur lückenhaft bekannten) Abscheidungspotentiale wurden polarographische Kurven in komplexer Lösung, und zwar in ammoniakalischem, rhodanid-, thiosulfat- und cyanidhaltigem Medium aufgenommen, deren genauer Verlauf in der Originalarbeit einzusehen ist. Hiernach erweist sich die Elektrolyse aus *Cyanidlösung* als die günstigste, da aus diesem Medium nicht nur die Trennung infolge geringen Mitfallens von Palladium am schärfsten verläuft, sondern auch das zu bestimmende Silber am vollständigsten erfaßt zu werden scheint. — Die Polarogramme lassen bei Silber Reversibilität der Abscheidungsreaktion erkennen, während eine solche für Palladium nicht gegeben ist. Dies bedeutet, daß die Frage der Trennbarkeit beider Metalle der exakten Berechnung nicht zugänglich ist, sondern einer experimentell-empirischen Klärung bedarf. Eine Reihe planmäßig erforschter, für die Trennung wesentlicher Faktoren (u. a. die zeitliche Dauer der Elektrolyse) sind teils tabelliert, teils in graphischer Darstellung wiedergegeben. Unter Zusammenfassung aller Einzelbefunde ist zur Abtrennung des Silbers ein Potential zu empfehlen, das um mindestens 0,1 Volt positiver liegt als das Halbwellenpotential des Palladiums (das seinerseits aus den Kurvenbildern für 0,1 m KCN-Lösung zu etwa — 1,2 Volt[5] abzulesen ist). Eine explicite Arbeitsvorschrift wird allerdings nicht gegeben. R. KLOCKMANN.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Literatur. BEYTHIEN, A.: Einführung in die Lebensmittelchemie für Studierende und junge Fachgenossen. 3. verbesserte und ergänzte Aufl. XVIII, 318 S. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1950. Preis geb. DM 12,—.

[1] Canad. J. Research, Sect. B. **27**, 67 (1949).
[2] Canad. J. Research, Sect. B, **27**, 938 (1949).
[3] Vorliegendes Atomverhältnis etwa 10^8 Pd : 60 Ag^{109} : 1 Ag^{111}.
[4] J. electrochem. Soc. **95**, 129 (1949).
[5] Gegen die gesättigte Kalomel-Elektrode.

Die rasche Folge von drei Auflagen zeigt, welches Bedürfnis für eine knappe Schilderung der wichtigsten Tatsachen der Lebensmittelchemie vorliegt. Das Buch gibt die Erfahrung eines langen arbeits- und erfolgreichen Lebens im Dienste der Lebensmittelchemie wieder. Diese 3. Aufl. hat der verdienstvolle Autor A. Beythien noch kurz vor seinem Tode vollendet und es wird eine nicht leichte Aufgabe sein, die sicherlich bald erforderliche neue Auflage vorzubereiten. Es erscheint hierbei notwendig, sowohl bei dem Abschnitt Ernährungslehre als auch bei der Besprechung der einzelnen Lebensmittel moderne Auffassungen und Erfahrungen stärker zu berücksichtigen, ohne daß hierdurch der Umfang des Buches wesentlich erweitert wird.

Egger, F.: Lebensmittelchemisches Taschenbuch. XXIV, 514 S. DIN A 5. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H. 1950. Preis Ganzleinen DM 44,—.

Der Untertitel „Die Beurteilung der Lebensmittel auf Grund der Vorschriften und Handelsbräuche, mit kurzer Angabe der wichtigsten Untersuchungsverfahren" gibt wohl am besten die Aufgabe des Buches wieder. Die leider noch nicht überwundene Zersplitterung auf dem Gebiet des Lebensmittelrechtes macht eine solche Zusammenfassung besonders wertvoll und jeder Benutzer wird dem Verfasser dankbar sein, daß er seine so weit umfassende und gründliche Erfahrung in dieser übersichtlichen Form allen zur Verfügung stellt. Jedem Kapitel ist eine Zusammenstellung der einschlägigen Gesetze, Verordnungen und Bestimmungen vorangestellt. Die allgemeinen Angaben über Herstellung und Zusammensetzung werden im wesentlichen im Hinblick auf die rechtlichen Verhältnisse behandelt, da für die analytischen und technologischen Fragen andere Werke vorliegen. Die Einteilung entspricht der üblichen und beschließt mit einer Besprechung der Bedarfsartikel. Im Interesse der Benutzer erscheint es bei dem Preis des Buches sehr erwünscht, daß möglichst bald ein besonderer Nachtrag erscheint, um das Werk auf dem Laufenden zu halten. Es ist eine Frage, ob eine solche Zusammenfassung nicht, wie es jetzt häufiger bei Arbeitsvorschriften geschieht, in der Form einer losen Blattsammlung erscheinen sollte, um sie jederzeit auf den neuesten Stand bringen zu können.

Täufel, K.: Ernährungsforschung und zukünftige Lebensmittelchemie. DIN A 5, Pappband, 29 S. Berlin: Akademie-Verlag 1950. Preis DM 3,50.

Ein Abschnitt der Lebensmittelchemie, der Nachweis und die Bestimmung der wichtigsten Hauptbestandteile der Lebensmittel, ist im wesentlichen abgeschlossen und wir stehen am Anfang einer neuen Entwicklungsstufe. Die vorliegende kleine Schrift will auf diesem Wege mithelfen, indem sie eindringlich auf das physiologische Geschehen hinweist, das sich bei dem Aufbau unserer pflanzlichen und tierischen Lebensmittel und bei ihrem Abbau im Rahmen des Stoffwechsels des menschlichen Organismus abspielt. Als besondere Aufgabe der Analytiker wird auf die Erfassung der Intermediärprodukte hingewiesen, die bei den Stoffwechselvorgängen eine Rolle spielen und die die Verflechtung der drei Hauptnährstoffe darstellen; ferner ist z. B. auf die Bestimmung des Acetoins in den einzelnen Phasen des Stoffwechsels verwiesen sowie auf das bei dem Fettabbau auftretende 2-Kohlenstoffsystem. Eine Lebensmitteltechnologie unter physiologischen Gesichtspunkten wird unzweifelhaft zu einer Qualitätssteigerung der Erzeugnisse führen, auch hierfür werden Beispiele aus der Praxis gegeben. Jeder Leser wird dieser Schrift mancherlei Anregungen auch für seine eigenen Arbeiten entnehmen können.

Heiss, R.: Lebensmitteltechnologie. Einführung in die Verfahrenstechnik der Lebensmittelverarbeitung. VIII, 344 S. mit 223 Abb. München: J. F. Bergmann 1950. Preis geb. DM 29,70.

Die technologischen Verfahren der Lebensmittelchemie sind in fast allen uns zur Zeit zur Verfügung stehenden Büchern kaum oder nur unzureichend behandelt

und so ist das Erscheinen der Lebensmitteltechnologie von R. Heiss sehr zu begrüßen. Im 1. Abschnitt werden die verfahrenstechnischen Möglichkeiten, die Änderung der Stoffdichte, die Mischvorgänge, Stofftrennung usw. besprochen. Im 2. Abschnitt folgen nach gleichen Gesichtspunkten angeordnet die mechanischen Herstellungsverfahren, im 3. Abschnitt Verfahren, bei denen thermische Prozesse überwiegen. Biochemische Verfahren bilden den letzten Abschnitt. Aus dieser Einteilung ergibt sich, daß das gleiche Lebensmittel wie z. B. Fett, Getreide, Milch, entsprechend der jeweiligen technischen Bearbeitung sich in verschiedenen Abschnitten findet. Durch das gute Sachverzeichnis entstehen hierdurch jedoch keinerlei Schwierigkeiten. Der klare Text wird durch eine große Zahl von Abbildungen ausgezeichnet ergänzt. Die Herstellungsprozesse sind vielfach übersichtlich durch Schemen wiedergegeben. Da alle wichtigen Lebensmittel berücksichtigt sind, ist nur eine gedrängte Wiedergabe der wesentlichen Tatsachen möglich, besondere Probleme bleiben Sache der Spezialwerke. Die Heranziehung des Buches bei der täglichen Arbeit hat bereits in kurzer Zeit dem Referenten wertvolle Dienste erwiesen und so ist es zu erwarten, daß dieses Werk sicher bald in der Hand aller sein wird, die sich mit Lebensmittelchemie und Technologie befassen.

W. Fresenius.

Zur titrimetrischen Bestimmung des überschüssigen Natriumcarbonats in Backpulvern legen H. Hadorn und K. W. Biefer[1] eine eigene Arbeitsvorschrift vor, da die im Schweiz. Lebensmittelbuch angegebene Methode zu unrichtigen Ergebnissen führen soll.

2—4 g Backpulver werden in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas mit etwa 400 ml Wasser aufgeschlämmt und mit 20 ml 0,5 n Salzsäure versetzt. Unter Rühren mit einem Glasstab wird so lange gekocht, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Die heiße Lösung wird mit 0,5 n Natronlauge mit Phenolphthalein als Indikator auf schwach rosa titriert. Der Verbrauch an Säure entspricht dem Überschuß an Natriumbicarbonat. — Bei Anwesenheit von Pyrophosphaten wird in der Kälte mit Thymolphthalein auf erste Blaufärbung titriert. L. Acker.

Ascorbinsäure. E. Géro[2] überprüfte *einige Methoden zur Bestimmung der Ascorbinsäure*. Er setzte Extrakten aus tierischen Organen und vegetabilischen Stoffen bestimmte Mengen an Vitamin C zu und bestimmte die zugesetzte Menge nach 3 Verfahren: Mit der Methode von Tillmans wurden die besten Ergebnisse erzielt, während die kinetische Methode von Meunier[3], bei der aus der Kinetik der Entfärbung von Dichlorphenol-indophenol der Vitamingehalt errechnet wird, gelegentlich sehr schwankende Ergebnisse liefert. Auch die Methylenblaureduktion gibt keine zuverlässigen Werte. In seinen umfangreichen Untersuchungen konnte der Verf. zeigen, daß die Schwankungen der beiden letzten Methoden auf Trübungen zurückzuführen sind, die einmal an sich die photometrische Auswertung erschweren, zum andern aber auch einen Teil des Farbstoffs adsorbieren, der sich dadurch der Messung entzieht. Nach längerem Zentrifugieren konnte tatsächlich ein gefärbter Rückstand erhalten werden.

[1] Mitt. Lebensmittelunters. **40**, 352 (1949).

[2] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **31**, 817 (1949).

[3] Meunier P. und Y. Raoul, Le diagnostic chimique des avitaminoses. 1942. Masson, Paris.

In Zusammenhang mit den vorstehenden Untersuchungen beschreibt E. Géro[1] ein *neues Verfahren zur Bestimmung der Ascorbinsäure*, das darauf beruht, daß man die zu untersuchende Lösung mit einem Überschuß an 2,6-Dichlorphenol-indophenol versetzt und den Überschuß photometrisch bestimmt. Den Einfluß anderer reduzierender Substanzen sucht Géro durch Formolbehandlung zu unterdrücken.

Man verfährt in folgender Weise:

Zuerst wird das Elektrophotometer von Meunier geeicht: Man füllt 1 ml einer Ascorbinsäurelösung (10 mg in 100 ml) mit einer Säurelösung (4 g Trichloressigsäure + 2 g Metaphosphorsäure in 100 ml) zu 10 ml auf. 2 ml dieses Gemisches (20 γ Vitamin C enthaltend) werden in ein verschließbares Zentrifugenglas von 25 ml Inhalt übergeführt. Ein gleiches Glas erhält 2 ml der Säurelösung. Beide Gläser werden mit 2 ml Pufferlösung [Mischung aus 1 l 50%iger Natriumacetatlösung und 1 l Eisessig (p_H 4,0)], dann mit genau 2 ml der Farblösung (20 mg Dichlorphenol-indophenol in 200 ml Wasser) und schließlich mit 10 ml Isoamylalkohol (Kp. 129—131°) versetzt. Nach dem Verschließen wird kräftig geschüttelt (10 sec lang), wobei die Farbe in die Isoamylalkoholschicht übergeht. Durch Zentrifugieren werden beide Schichten sauber getrennt. Die Farbschichten der beiden Gläser werden dann im Photometer gegeneinander gemessen. Aus den gefundenen Werten wird die auf einen Teilstrich der Photometertrommel entfallende Menge an Ascorbinsäure berechnet.

Zur Bestimmung der „scheinbaren Ascorbinsäure" (= Gesamtmenge der die Farblösung reduzierenden Substanzen) werden 1—10 g (je nach vermutlichem Vitamingehalt) der zu untersuchenden Substanz in einem Glasmörser mit 10—30 ml der obigen Säurelösung und einer Spur Seesand verrieben. Nach Filtration führt man einen aliquoten Teil (z. B. 2 ml) in ein Zentrifugenglas über und verfährt wie bei der Eichung des Photometers. Aus der Differenz gegen den Blindwert läßt sich der Vitamin-C-Gehalt leicht errechnen. Bei stark gefärbtem Material ist für den Eigenfarbstoff eine Korrektur anzubringen, die sich dadurch ergibt, daß man gegen eine in gleicher Weise bereitete Lösung mißt, die nur an Stelle der Farblösung destilliertes Wasser enthält.

Bestimmung der Reduktone: Ein aliquoter Teil des wie oben bereiteten Extrakts wird nach der Zugabe der Pufferlösung mit dem halben Volumen (im Vergleich zum Extrakt) an Formollösung (40%) versetzt und bleibt 10 min stehen. Die Behandlung muß unterhalb 17—18° durchgeführt werden, da die Reaktion der Ascorbinsäure mit Formaldehyd stark temperaturabhängig ist. Dann gibt man die Farbstofflösung zu und arbeitet wie oben weiter. Die Differenz gegen den Blindwert entspricht der Menge an Reduktonen, die in Milligramm Ascorbinsäure ausgedrückt werden.

Bestimmung der Ascorbinsäure in Gegenwart von Cystein und Glutathion: Hier muß die Behandlung mit Formaldehyd bei niedrigerem p_H (1,1 statt 3,7) und in kürzerer Zeit durchgeführt werden (3 min). 2 ml Extrakt werden mit 1 ml verdünnter Formollösung (16%) versetzt. Nach 3 min unterschichtet man schnell mit 2 ml der oben angegebenen Pufferlösung, ohne zu durchmischen, und fügt dann rasch 2 ml Farbstofflösung zu, mischt erst dann gut durch und verfährt weiterhin wie oben beschrieben. Die Auswertung ergibt die Summe Acorbinsäure + Reduktone.

Die mit anderen Methoden in trüben Extrakten gefundenen Schwankungen traten bei diesem Verfahren nicht auf, da der Isoamylalkohol den an den Trübstoffen adsorbierten Farbstoff eluiert. Für die Blockierung

[1] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **31**, 825 (1949).

der Ascorbinsäure durch Formaldehyd ist die Einhaltung der angegebenen Mengenverhältnisse und Konzentrationen unerläßlich, da nach den Erfahrungen auch anderer Autoren sie nur in 8%iger Formaldehydlösung gelingt. Manche Reduktone reagieren fast ebenso schnell mit Formaldehyd wie Ascorbinsäure, so daß auf die angegebene Weise eine genaue Bestimmung der Reduktone nicht möglich ist. Immerhin liefert dieses Verfahren Hinweise für die Anwesenheit solcher Stoffe. Daneben läßt sich Ascorbinsäure neben sulfhydrylgruppenhaltigen Substanzen gut bestimmen. Unter den hierfür angegebenen Bedingungen reagiert nur die Sulfhydrylgruppe mit Formaldehyd, während bei p_H 3,7 und in 8%iger Formollösung beide in Reaktion treten. Die Behandlung mit Formollösung bei niedrigem p_H eliminiert auch die schweflige Säure. In seltenen Fällen kann die Umsetzung von Ascorbinsäure mit Formaldehyd durch bestimmte Inhaltsstoffe der Extrakte z. B. Glycin beschleunigt werden. Bei der Untersuchung tierischen Materials zeigt es sich, daß hier die Tillmannssche Methode wegen der Reduktionswirkung der in nicht zu vernachlässigender Menge vorhandenen sulfhydrylhaltigen Stoffe zu hohe Werte liefert. In Extrakten aus frischem pflanzlichen Material (mit Ausnahme von Champignon) werden dagegen nach beiden Methoden übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Nur bei Konserven wurden nennenswerte Mengen an Reduktonen gefunden. L. Acker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Kruse, H.: Wasser. Darstellung seiner chemischen, hygienischen, medizinischen und technischen Probleme. Großformat DIN A 4. 236 S. mit 85 Abb. Hannover: Schmorl & von Seefeld Nachf. 1949. Preis kart. DM. 25,—.

Die in manchen Gebieten in den letzten Jahren aufgetretene zeitweise Wasserknappheit hat uns nachdrücklich auf die Notwendigkeit einer ausreichenden Wasserversorgung hingewiesen. Das vorliegende Buch gibt, in einer anregenden Form geschrieben und unterstützt durch eine große Zahl von Abbildungen, zunächst einen Überblick über die Bedeutung des Wassers, insbesondere für das menschliche Dasein. Daran schließen sich Kapitel über Wassergewinnung und Aufbereitung. Probenahme und die wichtigsten chemischen, physikalischen, bakteriologischen und biologischen Untersuchungsverfahren werden unter Angabe genauer Arbeitsvorschriften besprochen. Die Richtlinien für die Beurteilung auf Grund der Untersuchungsergebnisse sind verhältnismäßig ausführlich dargestellt. Hinweise auf die rechtlichen Verhältnisse bilden den Abschluß des Buches, das besonders wertvoll ist durch die umfangreichen Angaben über die moderne Literatur. Das Werk kann allen empfohlen werden, die sich in das weit verzweigte Gebiet einarbeiten wollen. Sie werden eine Fülle von Material vorfinden. Es ist aber nicht der Zweck des Buches, die spezielleren technischen, chemischen und hygienischen Werke zu ersetzen. W. Fresenius.

Vogel, Hans: Die Bierhefe und ihre Verwertung. VIII, 274 S. mit 9 Abb. und 36 Tab. Basel: Wepf & Co. 1949. Preis gebunden SFr. 30.—.

Nach einem kurzen Überblick über die Systematik und die Morphologie der Hefezelle folgt eine ausführliche Erörterung der Chemie ihrer Inhaltsstoffe. Vor allem werden die Enzyme, die Vitamine und die Wirkstoffe der Hefezelle be-

sprochen, nachdem vorher die Mineralbestandteile, die Eiweißstoffe, Lipoide, Kohlenhydrate usw. erörtert wurden. Der I. Teil schließt mit einer Darstellung der Physiologie der Bierhefe. Im II. Teil wird zunächst die Technik der Hefeverwertung behandelt. Ausführlich wird die Gewinnung der Hefe, ihre Verwertung zu Nährpräparaten, zu Futtermitteln, für medizinische Zwecke sowie die Gewinnung von Hefebestandteilen erörtert. Dann folgt ein besonderes Kapitel über die Bierhefe in Ernährung und Heilkunde, dem sich ausführliche Angaben über die Untersuchung der Hefe und der Hefepräparate anschließen. Das Buch schließt mit einem umfassenden Literatur- und Patentnachweis.

Bei der außerordentlich schnellen Entwicklung biologischer Erkenntnisse und bei der technischen Bedeutung der Hefe ist eine auch die Auslandserfahrungen sorgfältig erfassende zusammenfassende Darstellung wie die vorliegende sehr zu begrüßen. Neben den Angehörigen der Brauereiindustrie werden auch Nahrungsmittelchemiker sowie Biologen das Buch mit Nutzen verwenden.

Vogel, Hans: Die Rohstoffe der Gärungsindustrie. VII, 167 S. mit 88 Tab. Basel: Wepf & Co. 1949. Preis gebunden SFr. 18.—.

Zunächst werden die zuckerhaltigen, dann die stärke- und inulinhaltigen Rohstoffe besprochen. Daran schließt sich ein Kapitel über Produkte der Stärke- und Stärkezuckerfabrikation. Weiter werden behandelt Holz, Holzzucker, Abfallprodukte der Landwirtschaft, wie z. B. Getreidestroh, und die Sulfitzellstoff-Ablaugen. Schließlich werden in einem besonderen Abschnitt die technischen Nährsalze und ihre Gewinnung besprochen. Ein ausführliches Literaturverzeichnis beschließt das Buch. Die behandelten Gebiete sind also sehr verschiedenartig. Über manche von ihnen liegen bereits in anderem Zusammenhang ausführliche Darstellungen vor. Es ist daher von Interesse, die einzelnen Stoffe hier unter dem gemeinsamen Gesichtspunkt der Verwendung in der Gärungsindustrie erörtert zu sehen.

Vogel, Hans: Sulfitzellstoff-Ablaugen. VII, 302 S. mit 12 Abb. und 52 Tab. Basel: Wepf & Co. 1948. Preis geb. SFr. 35.—.

Im ersten Teil des Buches werden zunächst die Eigenschaften der Sulfitzellstoff-Ablaugen besprochen, wobei auch eingehend die Zusammensetzung des Holzes erörtert wird. Anschließend wird ausführlich auf die Untersuchung der Ablaugen eingegangen. Im zweiten Teil wird die Aufarbeitung der Sulfitablauge und ihre technische Verwertung dargestellt. Eingegangen wird unter anderem auf die Regenerierung, die Gewinnung organischer Verbindungen, die Vergärung der Ablaugen usw. Ein sorgfältiges Patentverzeichnis bildet den Abschluß. Das Buch wendet sich an die Papier- und Zellstoff-Fabrikanten sowie an Chemiker und Biologen, denen es auch durch die Zusammenstellung der umfangreichen, weit zerstreuten Literatur ein wertvoller Führer sein wird. Hingewiesen sei in diesem Zusammenhang auch darauf, daß ausführlich die Frage der Sulfitlauge-Abwässer besprochen wird.

A. Gehring.

Erdöl und Erdölprodukte. *Neue Pyknometer für Öluntersuchungen* entwickelten M. R. Lipkin, J. W. Mills, C. C. Martin und W. T. Harvey[1]. Zwei Modelle von je 1, 3 oder 5 ml Inhalt werden in genauen Skizzen dargestellt; sie bestehen aus U-Capillaren mit Ausbauchung.

Die erste Form (Abb. 1) dient vorzugsweise Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen nacheinander ohne Neufüllung und trägt zu diesem Zweck an beiden Enden mit Schliff aufgesetzte, kleine Schälchen als abnehmbare Überlaufgefäße. Die zweite Form (Abb. 2) hat ungleich lange Schenkel; der kürzere trägt einen aufgeschliffenen, abwärts gebogenen Seitenarm, der längere endigt in einer kleinen

[1] Analytic. Chemistry **21**, 504 (1949).

Überlaufkugel. Beide Schenkel der zweiten Form sind mit Millimetereinteilung versehen, und ein Haken gestattet die Aufhängung in schräger Lage, so daß die Enden sich etwa in gleicher Höhe befinden. Der aufgeschliffene Seitenarm dient der Füllung unter leichtem Ansaugen ohne Umkehrung des Pyknometers. Mit Hilfe eines geeigneten Gestells kann die Füllung bei hochviskosen oder wachsartigen Stoffen auch im Heizschrank erfolgen. Nach anfänglichem Ansaugen füllt sich der Apparat weiterhin durch Heberwirkung von selbst. — In Verbindung mit einem Thermostaten von ± 0,05° Temperaturkonstanz und einer Analysenwaage von

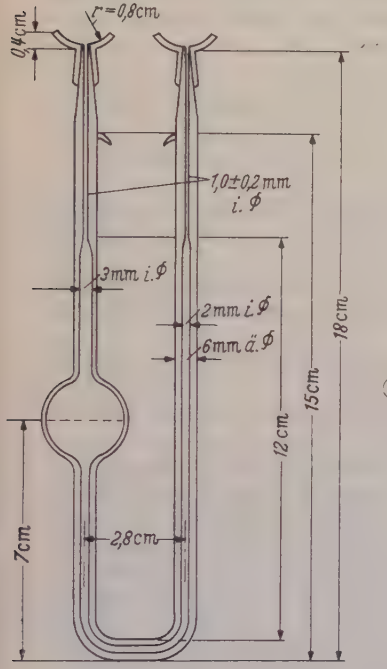


Abb. 1.
Pyknometer mit Überlaufschälchen.

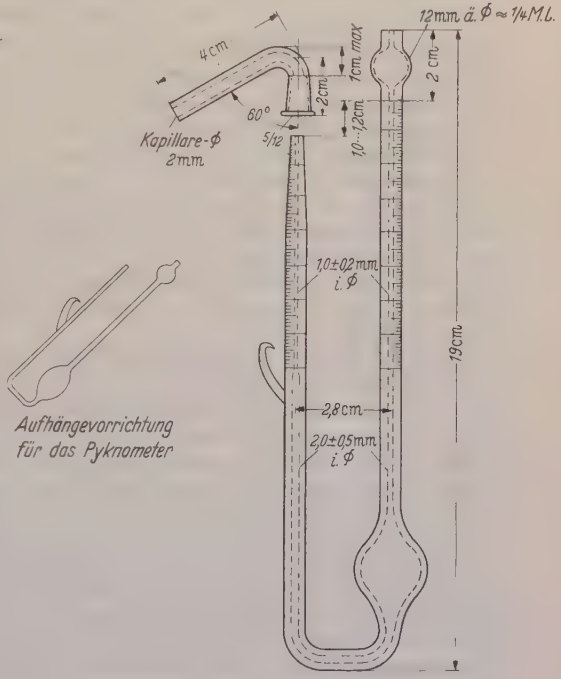


Abb. 2. Pyknometer mit Seitenarm.

0,1 mg Empfindlichkeit läßt sich die Dichte auf durchschnittlich 0,0002 g pro ml genau ermitteln, wenn elektrostatische Aufladung vermieden und die Reduktion auf den luftleeren Raum in vereinfachter Form durchgeführt wird.

Die aufgesetzten Schalen der ersten Art werden vor dem Kühlen im Thermostaten mit einem kleinen Überschuß gefüllt, der nach Temperatureinstellung entfernt wird. Bei der Eichung werden die Schalen dann durch einen mitgewogenen Gummischlauch ersetzt, der beide Enden verbindet, während bei den Bestimmungen die gereinigten Schalen mitgewogen werden. — Der Seitenarm der zweiten Art wird nicht mitgewogen. Das Eichergebnis wird graphisch dargestellt: die Abszisse entspricht der Summe der Skalenteile rechts und links, die Ordinate den Volumina in ml.

Bei der Analyse von Mineralölen wird man, wie H. Luther[1] in einem Vortrag zeigt, die *Raman-Spektroskopie* zur Aufklärung der Konstitution

[1] Erdöl und Kohle **2**, 179 (1949).

höherer Kohlenwasserstoffe und ihrer von der Konstitution abhängigen Eigenschaften mit Erfolg anwenden können, wenn bei zunehmendem Umfang des Versuchsmaterials die Arbeitsmethoden hinsichtlich Vorfraktionierung und Aufnahmetechnik verfeinert werden. Das Verfahren kann schon heute neben anderen Methoden bestehen. Es wird betont, daß Raman-, Ultrarot- und U. V.-Analyse, durch weitere physikalisch-chemische Verfahren ergänzt, zusammenwirken müssen. Der Verfasser beschränkt sein Ziel zunächst auf die Gruppenanalyse nach Kohlenwasserstoffklassen und bringt eine ausführliche Literaturzusammenstellung. Auf Grund eigener Untersuchungen schlägt er folgenden Weg für eine Gesamtanalyse von Mineralölen vor:

1. Vortrennung durch Destillation im Hochvakuum und durch Molekulardestillation (Höchsttemperatur bei 275°).

2. Extraktion der anfallenden Fraktionen mit selektiven Lösungsmitteln (zur Entparaffinierung geeignet).

3. Adsorptive Trennung der nach 2. anfallenden Fraktionen in gefärbte Asphalt-Harz-Anteile und entfärbte Hellöle (Behandlung der Öle unverdünnt in der Wärme, bei höchstens 80° C).

4. Selektive Elution der Asphalt-Harz-Anteile und Ringanalyse ihrer Einzelfraktionen. Die „Ringanalyse" soll später durch die Ultrarot- und U. V.-Analyse ersetzt werden.

5. Weitergehende Trennung der Hellöle nach Konstitutionsunterschieden durch erneute Adsorption.

6. Gruppenanalyse der Hellölfraktionen mit Hilfe optischer Methoden (Ramaneffekt, Ultrarot- und U. V.-Absorption).

Mit Hilfe der Ramananalyse können höchstens 10 Mischungsbestandteile qualitativ nebeneinander bestimmt werden, bei einer unteren Grenze der Erfaßbarkeit von 2—6 Vol% in Hellölen. Die quantitative Bestimmung erfolgt auf Grund der Intensitäten der Spektrallinien. Untersuchungsergebnisse von 3 Kogasinen und deren Hydrierprodukten werden mitgeteilt. Qualitativ wird unter anderem ein geringer Aromatengehalt erfaßt. Quantitativ ergeben sich Unterschiede gegenüber der Ringanalyse bei gutem Parallelgang der Werte.

Auf die zahlreichen Einzelheiten kann in dem hier gebotenen Rahmen nicht eingegangen werden, weshalb auf die Originalarbeit verwiesen werden muß.

Zur Verbesserung der Bestimmung von Asphaltstoffen in Erdöl und Erdölprodukten schlägt J. Moos[1] eine Adsorptionsanalyse in der Adsorbersäule vor. Er geht aus von der mangelnden Selektivität der bisher üblichen Fällungsverfahren und knüpft an an die kombinierte Fällungs- und Adsorptionsmethode von Suida und Pöll. Die Bestimmung von 1. Kohlenwasserstofföl, 2. Paraffin, 3. Harzstoffen und Asphaltbildnern, 4. Asphaltstoffen gelingt in befriedigender Übereinstimmung mit der Methode von Suida und Pöll, jedoch unter Vermeidung eines Fehlers, der bei der Verwendung von Bleicherde nach Suida und Pöll leicht durch zusätzliche, katalytische Asphaltbildung entsteht. Die Methode wird vorzugsweise für umfassende Untersuchungen empfohlen.

Untersucht wird ein gefiltertes, getopptes, gemischtbasisches, paraffinhaltiges Rohöl. An Fällungsmitteln werden erprobt: Normalbenzin, Propan, Diäthyläther,

[1] Erdöl und Kohle **2**, 345 (1949).

Dioxan, Aceton und Cyklohexan. Die Niederschläge werden durch Elution nach Suida und Pöll in die Untersuchung einbezogen. Das Paraffin bestimmt der Verfasser durch Auflösen des Niederschlages in Schwefelkohlenstoff und Behandlung mit Eisessig bei 40—45° C in einer besonderen Apparatur. Es ergeben sich Mängel bei allen Fällungsmitteln; gerade solche mit hohem Fällungsvermögen (Propan, Dioxan, Aceton) zeigen eine schlechte Selektivität. Als Vorteil des reinen Fällungsverfahrens erscheint die quantitative Erfaßbarkeit der Asphaltbildner in dem Dioxan- bzw. Acetonfiltrat durch Nachfällung mit Petroläther; die eigentlichen Asphaltstoffe sind hierbei bereits vorher ausgeschieden. Die isolierten Asphaltbildner werden beschrieben.

Für die Versuche in der Adsorbersäule werden 3—5 g des im CO_2-Strom getoppten Rohöls in Petroläther gelöst und die Lösung in eine Adsorptionskolonne dekantiert, welche mit Aluminiumoxyd nach Brockmann beschickt und gegen das Sonnenlicht abgeschirmt ist. Der Niederschlag wird mit Petroläther gewaschen und in die Kolonne gespült; diese wird nach erschöpfender Elution mit Petroläther weiterhin mit Chloroform zur Lösung der Harze und Asphaltbildner, und mit Pyridin-Schwefelkohlenstoff zur Aufnahme der Asphaltstoffe behandelt. Im Petroläther-Eluat wird das Paraffin nach bekannten Verfahren bestimmt. Die Genauigkeit des Adsorptionsverfahrens ergibt sich für die 4 Stoffklassen verschieden im Bereich von $\pm$ 0,3% bis $\pm$ 0,7%. — Hinsichtlich aller Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Für die direkte Bestimmung von Sauerstoff in Petroleumprodukten entwickeln R. A. Dinerstein und R. W. Klipp[1] das Verfahren von Schütze und Unterzaucher dahingehend weiter, daß größere Einwaagen möglich werden, daß der bisher übliche Seitenarm des Verbrennungsrohres durch eine besondere Einrichtung ersetzt wird, die in beiden Richtungen ein wirksameres Durchspülen mit Stickstoff gestattet, und daß der bisher angewandte Spezialofen durch einen billigen, wirtschaftlich vorteilhaften Ofen in ausreichender Weise ersetzt wird.

Das Verfahren beruht auf der Reaktion der Pyrolysendämpfe der Substanz im Stickstoffstrom bei 1000° mit Kohlenstoff und anschließender Oxydation des entstandenen Kohlenoxyds mit Jodpentoxyd. Bestimmt wird das Kohlendioxyd oder das Jod. Die Apparatur ist ausführlich skizziert. Die Einwaage beträgt 200—400 mg für Sauerstoffgehalte unterhalb 0,5%, 15—25 mg für etwa 25% Sauerstoff. Platin- oder Porzellanschiffchen werden angewandt, für Flüssigkeiten kurze Quarzröhrchen von 4—5 mm innerem Durchmesser, einseitig verschlossen, am anderen, offenen Ende etwas ausgezogen, leicht gebogen. Die Probe wird mit einer 2 ml-Kolbenspritze mit Injektionsnadel eingeführt; bei flüchtigen Substanzen wird die Öffnung dann sofort mit etwas Paraffin verschlossen und in das Rohr eingeschoben mit Richtung gegen den Ofen, der im gereinigten Stickstoffstrom (10—15 ml pro min) vorher innerhalb einer Stunde auf 1120° C gebracht worden ist. Vor dem Einbringen der Probe wird die Richtung des Stickstoffstromes im Reaktionsrohr mit Hilfe einer Umgehungsleitung umgekehrt und das Durchspülen so nach dem Verschließen des Rohres noch 30 min fortgesetzt. Dann wird auf die normale Richtung zurückgeschaltet und die Bestimmung in bekannter Weise durchgeführt. Die Gesamtdauer wird mit 70 min angegeben.

Der durchschnittliche Fehler beträgt höchstens 1% des Sauerstoffgehaltes von bekannten Stoffen. W. Schmieden.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 545 (1949).

Eine Methode zur Bestimmung von Sechserringnaphthenen in Petroleum beschreibt H. C. RAMPTON[1]. Die Trennung der Kohlenwasserstoffe erfolgt durch fraktionierte Destillation. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe entfernt man durch selektive Adsorption. Die Probe wird durch eine mit Silica-Gel beschickte Säule perkoliert (100 g Gel adsorbieren 8 g Kohlenwasserstoffe), das Perkolat mit konstantem Brechungsindex wird abgesondert. Es entspricht der Naphthen-Paraffin-Komponente, die fraktioniert und analysiert werden kann. Gewöhnliche Analysen erfordern etwa 40 Std.

In Verwendung standen für die Untersuchungen zwei Fraktionierkolonnen. Die eine von 150 cm Länge und 20 mm innerem Durchmesser, gefüllt mit FENSKE-Glaskörpern von 0,125 inch, für Chargen von 1–3 l. Die andere Kolonne war 45 cm lang, hatte 16 mm inneren Durchmesser und war, für Mengen von 200—500 ml geeignet, mit Gazezylindern von $^1/_{16}$ inch aus rostfreiem Stahl gefüllt. Bei allen Destillationen betrug das Rückflußverhältnis 40:1.

Unterscheidung und Bestimmung der Naphthene (Cyclopentane und -hexane) erfolgen über die Dehydrierung, die nach N.D. ZELINSKY[2] in Gegenwart von Pt- oder Pd-Katalysatoren selektiv und quantitativ verläuft. Der Pt-Katalysator wird bereitet, indem 30 g granulierte Aktivkohle in eine wäßrige Lösung von 13,6 g $H_2PtCl_6.6H_2O$ eingetragen werden und alles unter Rühren zur Trockne eingedampft wird. Mit diesem Material füllt man 70 ml des Reaktionsgefäß-Raumes, während der Rest von 50 ml mit Asbest versehen wird. Man läßt Wasserstoff durchströmen. Zur Aktivierung erhitzt man so, daß nach 10 Std 300° C erreicht sind. Das Gerät wird unter Wasserstoff gehalten. Die Vorerhitzer-Temperatur stellt man auf 200° C ein. Zur Erprobung des Gerätes verwendet man Methylcyclohexan bzw. sein 50 : 50-Gemisch mit 2,2,4-Trimethylpentan. 96—97% des Naphthens werden zu Toluol dehydriert.

Eine Gesamtuntersuchung erstreckt sich sonach auf die Bestimmung der einzelnen aromatischen Kohlenwasserstoffe in den verschiedenen Fraktionen mittels UV-Spektroskopie in Schnitten bis zu 150° C und den Totalgehalt der Fraktionen zwischen 150 und 225° C. Daran schließt die adsorptive Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe und die Fraktionierung und Ermittlung des Totalgehaltes an Paraffinen und Naphthenen in den verschiedenen Fraktionen durch lineare Interpolierung der spezifischen Refraktionswerte. Cyclopentan, Methylcyclopentan, Cyclohexan und Dimethylcyclopentane werden auf Grund der Siedepunktswerte und des Gesamt-Paraffin- und -Naphthengehaltes bestimmt. Dann folgt die Dehydrierung der von aromatischen Kohlenwasserstoffen befreiten Fraktionen der Bereiche 95—109°, 109—120°, 120—130°, 130—150°, 150—175°, 175–200° und 200—225° C und deren Gehaltsermittlung (UV-Spektroskopie). Aus dem Verhältnis der Molekulargewichte der Sechserring-Naphthene und der daraus gebildeten aromatischen Kohlenwasserstoffe kann der Gehalt an den Naphthenen berechnet werden. Die gefundenen Sechserring-Naphthene sind den reaktionsfähigen (dehydrierbaren) Naphthenen gleichzusetzen, während die nicht reaktionsfähigen mit den Fünferring-Naphthenen sich aus der Differenz ergeben.

Die Genauigkeit beträgt für aromatische Kohlenwasserstoffe ± 1%, für Paraffine ± 2%, für Gesamt-Naphthen ± 2% und für reaktions- und nicht reaktionsfähige Naphthene ± 4%.

---

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1377 (1949).

[2] Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 3121 (1911); **45**, 3678 (1912); Refiner **20**, 7, 27 (1941).

Zur spektrophotometrischen Bestimmung der Gesamtphenole in Benzinen und Kresylsäuren gibt M. J. MURRAY[1] ein Verfahren an, das auf der Messung der Lichtdurchlässigkeit im Bereich des Absorptionsmaximums beruht, das Phenol, Kresole und Xylenole in alkalischer Lösung bei 290 mμ zeigen. Die spezifischen Extinktionskoeffizienten der einzelnen Phenole liegen zwischen 21 und 30.

Bei unbekannter Größenordnung der Konzentration werden etwa 15 ml Benzin im kleinen Scheidetrichter 1 min lang kräftig mit dem gleichen Volumen 10%iger Natronlauge geschüttelt. Nach Trennung der Schichten wird ein Teil der alkalischen Lösung abgezogen und 1 ml davon auf genau 25 ml verdünnt. Die Durchlässigkeit dieser Lösung bei 290 mμ wird mit der der 0,4%igen NaOH-Lösung verglichen. Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$\text{Phenolgehalt in } \% = \frac{D_{290} \cdot A \cdot B \cdot 100}{V \cdot \textit{spez. Gew.} \cdot 24},$$

worin D_{290} die Durchlässigkeit bei 290 mμ, A die zur Ausschüttelung verwendeten ml NaOH, B die Liter, auf die 1 ml des alkalischen Auszuges verdünnt wurde, V die ml der Benzinprobe, *spez. Gew.* das spezifische Gewicht der Benzinprobe und 24 den empirischen spezifischen Extinktionskoeffizienten (L/g · cm) der natronalkalischen Lösung der im allgemeinen in Benzin gefundenen Phenole bedeutet.

Von Kresylsäure und ähnlichen Produkten löst man eine Einwaage in der entsprechenden Menge Iso-Oktan und verdünnt auf 25 ml. Man schüttelt mit gleicher Menge 10%iger NaOH-Lösung aus, verdünnt und ermittelt bei 290 mμ die Absorption. Die Berechnungsformel lautet:

$$\text{Phenolgehalt in } \% = \frac{D_{290} \cdot B \cdot V \cdot 100}{24 \cdot \text{Einwaage}},$$

worin die Buchstaben die gleiche Bedeutung wie vorhin haben, V die Anzahl ml des als Lösungsmittel benutzten Kohlenwasserstoffes bedeutet. In der Originalarbeit sind in Tabellen die Mengen Benzin, Lauge, Lösungsmittel, die Einwaagen und die Verdünnungsvolumina angegeben, die je nach der Phenolkonzentration anzuwenden sind. Mercaptane stören infolge ihrer geringen Absorption bei 290 mμ nicht. Thiophenole hingegen zeigen die gleiche Absorption wie die Phenolate.

Der Gehalt an Thiophenolen ist aber gewöhnlich sehr viel kleiner als der der Phenole. Größere Mengen entfernt man durch Schütteln von 15 ml Benzin mit der gleichen Menge einer wäßrigen Lösung, die 10% $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ und 20% NaCl enthält. Salicylsäure stört durch Absorption bei 290 mμ infolge der OH-Gruppe. Naphthensäuren stören nicht. Stickstoffbasen wie Chinolin beeinflussen die Bestimmung nicht. Hydroperoxyde stören wenig. Benzin, das gleiche Mengen Phenole und tert.-Butylhydroperoxyd enthielt, ergab einen um etwa 1% höheren Phenolgehalt. Ähnliche Abweichungen vom wahren Phenolwert wurden in Anwesenheit anderer Peroxyde festgestellt.

Gekracktes Benzin, das in Berührung mit Luftsauerstoff Verfärbungen zeigt, liefert ungenaue Ergebnisse, da die allgemeine Absorption die bei 290 mμ verdeckt. Die Fehlerquelle ist auszuschalten, wenn man den alkalischen Extrakt des stark verfärbten Benzins mit Salzsäure ansäuert, diese Lösung mit Iso-Oktan ausschüttelt und die Oktan-Lösung in üblicher Weise behandelt.

3,4-Dimethylphenol in 0,4 n NaOH-Lösung zeigt sehr genau eine lineare Abhängigkeit der Durchlässigkeit bei 290 mμ von der Konzentration. Die Abweichungen betragen nicht mehr als 1%.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 941 (1949).

Die Qualitätskontrolle von Erdölprodukten mittels Röntgenstrahlen-Absorption schildern Ralph C. Vollmar Earl E. Petterson und Paul A. Petruzzelli[1].

Diese Methodik gestattet die rasche, direkte und das Probematerial nicht zerstörende Bestimmung von Schwefel, Bleitetraäthyl und metallischen Zusätzen. Das benutzte Röntgenphotometer erlaubt die Messung der relativen Röntgenstrahlen-Absorption zweier Proben, ausgedrückt durch jene Dicke einer Aluminiumplatte, die zur Kompensierung der höheren Absorption ausreicht. Das Gerät arbeitet nach der Nullmethode. Die Empfindlichkeit wird für verschiedene Elemente mit steigenden Atom-Nummern (Na—Pb), die in bekannter Menge Kohlenwasserstoffen zugesetzt wurden, ermittelt. Das C/H-Verhältnis ruft keine oder eine nur geringe Absorptionsänderung hervor. Ausgegangen wird von einer 150 g-Probe. Hinsichtlich der Empfindlichkeit entsprechen unter diesen Bedingungen 0,051 Gew.-% S 0,0033 Gew.-% Pb. Zwischen den für verschiedene S-Gehalte gefundenen Skalenteilen besteht eine lineare Beziehung. Vergleich der röntgen-photometrisch und durch Verbrennung bzw. nach der A.S.T.M.-Methode gewonnenen S-Werte zeigt zulässige Toleranz. Die Bestimmung von Bleitetraäthyl erfordert besondere Bedingungen, etwa wenn der S-Gehalt ein Vielfaches des Pb-Gehaltes beträgt. Für die S-haltigen Gasolinproben (bis zu 0,3% S) sind Eichkurven aufzustellen. Chlor und Brom können eine weitere, allerdings geringere Fehlerquelle bedeuten. Bestimmbar sind schließlich Metalle von höherer Atom-Nummer als Kohlenstoff. Die Probemenge muß so bemessen sein, daß nicht zu starke Absorption erfolgt infolge Anwesenheit großer Metallmengen, wodurch die Messung fraglich würde. H. Freytag.

H. P. Mojen[2] teilt eine neue Methode zur *Bestimmung des Paraffingehaltes asphalthaltiger Mineralölprodukte* mit, die die Schwierigkeiten älterer Mineralöluntersuchungsmethoden, bei denen meist zu hohe Paraffinwerte gefunden wurden, ausschaltet. Er läßt das Untersuchungsmaterial in der Wärme an Bleicherde adsorbieren und trennt dann die einzelnen Bestandteile durch Verwendung verschiedener Lösungsmittel ab.

Arbeitsgang: Man schmelzt 10 g des Untersuchungsmaterials in einem Porzellanschälchen bis zur Leichtflüssigkeit, trägt nach und nach unter ständigem Rühren 20 g ölfreie Bleicherde ein und rührt die entstandene pulverige Masse so lange weiter, bis etwa entstandene Klumpen zerfallen sind. Die Temperatur darf 120—150° C nicht übersteigen, da sonst thermische Veränderungen des Materials eintreten können. Von der erhaltenen Mischung werden 6 g (= 2 g des Ausgangsmaterials) in einem Soxhletapparat erschöpfend mit Normalbenzin extrahiert. Wenn das Lösungsmittel farblos abfließt (nach ca. 24 Std), stellt man den Apparat ab und läßt den Extraktionsaufsatz mehrere Stunden gefüllt stehen. Wenn nach dieser Zeit das Benzin farblos bleibt, ist die Gewähr für eine vollkommene Extraktion gegeben. Das Lösungsmittel wird in den Kolben abgelassen; dieser wird abgenommen und durch einen Kolben mit Benzol ersetzt, mit dem die Extraktion in gleicher Weise fortgesetzt wird. Die Benzinlösung wird eingedampft und der Rückstand gewogen. Er enthält die nichtasphaltischen Anteile der Substanz, vor allem Öl, Paraffin, Weichceresin, Hartceresin und bei Destillationsrückständen erhebliche Mengen dunkelgefärbter Harze. Zur Bestimmung der Einzelbestandteile in diesem Substanzgemisch verfährt man wie folgt: *Hartceresin.* Man nimmt den Rückstand mit 50 ml warmem Chloroform auf und fällt nach dem Abkühlen mit 18 ml absolutem Alkohol. Der Niederschlag wird filtriert, mit einigen ml Chloroform-Alkohol-

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1491 (1949).
[2] Erdöl und Kohle **3**, 167 (1950).

gemisch (50 : 18) gewaschen, in wenig Benzol gelöst und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels gewogen. — Das *Weichceresin* ergibt sich durch Eindampfen des Filtrats, Aufnehmen des Rückstandes mit 25 ml Äther und Fällen mit 25 ml Alkohol, der tropfenweise unter Rühren zugesetzt wird. Der filtrierte, mit Alkohol-Äther 1 : 1 gewaschene Niederschlag wird wie oben angegeben zur Wägung gebracht. Das Filtrat wird erneut eingedampft und die Behandlung mit Äther und Alkohol wiederholt. — Destillationsrückstände enthalten meist keine Ceresine. Bei diesen scheiden sich hier *harzartige Produkte* ab, die ebenfalls gewogen werden. — *Paraffin* bestimmt man im Filtrat nach Holde. Ist das Paraffin noch stark gefärbt, so kocht man es zur Abscheidung der nicht paraffinischen Verunreinigungen mit Aceton. Bei Abkühlen der acetonischen Lösung krystallisiert Paraffin aus. Es wird nach dem Filtrieren und Waschen mit wenig Aceton in etwas Benzin gelöst und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels gewogen. — Im Filtrat der Paraffinbestimmung sind die *Ölanteile* des Untersuchungsmaterials enthalten. Sie werden nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ebenfalls gewogen. — *Asphalte* und verwandte Stoffe werden durch Eindampfen des Benzolextraktes und Wägen des Rückstandes bestimmt.

Bei vollständiger Durchführung der Extraktion werden praktisch alle an der Bleicherde adsorbierten Bestandteile in Lösung gebracht. Die Erde bleibt schwach grau gefärbt in der Hülse zurück. Bei Vergleichsversuchen wurden gut übereinstimmende Ergebnisse erzielt. Die Methode ist auch zur Untersuchung von Roherdölen anwendbar. Dabei müssen allerdings vorher die leichtsiedenden Anteile durch eine schonende Vacuumdestillation abgetrennt werden, da sonst Verdampfungsverluste bei der Vermischung des Öles mit der Bleicherde eintreten würden. Auch hierbei ergeben sich gut übereinstimmende Paraffingehaltswerte, während bei der direkten Bestimmung des Weichasphaltes durch Ausfällung aus dem Roherdöl Fehler entstehen, die auf der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung beruhen. Durch Zerlegung des an Bleicherde adsorbierten Produktes durch fraktionierte Extraktion können diese Einflüsse weitgehend ausgeschaltet werden. Bei der serienmäßigen Anwendung des Verfahrens kann auf die Extraktion des Asphaltes durch Benzol verzichtet werden. Sein Gehalt kann aus dem Gewicht des extrahierten Materials und der Menge nichtasphaltischer Stoffe berechnet werden. Allerdings müssen dann vorher die benzolunlöslichen Anteile des Untersuchungsmaterials bestimmt werden.

H. P. Ferguson[1] gibt einen Überblick über die Arbeiten zur *Normung von Methoden zur Säure-Basenbestimmung in Petroleumschmierölen.* Hierbei ist festgestellt worden, daß es keine Zweiphasentitrationsmethode gibt, die genügende Ergebnisse liefert. Die Differenzen in den Resultaten verschiedener Analytiker betrugen 60% und mehr. Dagegen wurden 2 Einphasen-Titrationsmethoden gefunden, die den geforderten Bedingungen: Verwendbarkeit bei hellen und dunklen Ölen, Einfachheit in der Ausführung, Schnelligkeit und gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der potentiometrischen A. S. T. M.-Methode D 664/46 T weitgehend entsprachen, nämlich die α-Naphtholbenzoinmethode und die Alkaliblaumethode. Erstere wurde zur Normung ausgewählt als A. S. T. M.-Methode D 974-48 T. Der Endpunkt ist hier besser zu erkennen, und die Werte nähern sich denen der elektrometrischen Methode besser als bei der Titration mit Alkaliblau. Bei Verwendung dieser beiden Methoden ist zu beachten, daß beide Indikatoren in der Zusammensetzung

[1] Analytic. Chemistry. **22.** 289 (1950)

variieren. Einige der Handelssorten des α-Naphtholbenzoins enthielten einen Überschuß an Chlor, das sie für Titrationen in nichtwäßriger Lösung unbrauchbar macht. Wird die Titration zu lange ausgedehnt, so ergeben sich bei beiden Methoden etwas zu hohe Resultate.

Man löst die Probe in einem Gemisch von Benzol und Isopropylalkohol, das 0,5% Wasser enthält, und titriert bei Raumtemperatur mit einer alkoholischen Base oder einer alkoholischen Säurelösung mit α-Naphtholbenzoin als Indikator.

Für die Alkaliblaumethode löst man 10 g der Probe in einem 250 ml-Erlenmeyer in 100 ml einer Mischung von 60 ml Benzol und 40 ml 95%igen Äthylalkohols, die man zu dem Alkaliblauendpunkt des Öls neutralisiert hatte. Nach dem Lösen titriert man so schnell als möglich mit wäßriger 0,1 n Kaliumhydroxydlösung bei einer Temperatur, die 25° C nicht übersteigt. K. H. Lichtenberger.

Kleine Mengen von Wasser bis herunter zu 0,0002% bestimmen F. M. Roberts und H. Levin[1] in *Ölen, Schmierfetten usw.* nach einer Methode, die die azeotrope Destillation mit der ebenfalls für den gleichen Zweck bereits angewendeten Titration mit dem Karl Fischer-Reagens verbindet. Die Genauigkeit beträgt ± 0,3 mg Wasser, die Dauer einschließlich der Entwässerung der Lösungsmittel 1—2 Std, die Einwaage 10—600 mg. Als Lösungsmittel und Komponente für die azeotrope Destillation dient Benzin mit Ausnahme der Schmiermittelanalysen, für die Pyridin sich als zweckmäßig erwies. Die vollständig aus Glas bestehende Apparatur setzt sich aus einem Destillierkolben mit Kondensor, einem als Vorlage und Titrationsgefäß dienenden Erlenmeyer, der Ablaßhahn und magnetische Rührung besitzt, und aus 2 automatischen Büretten zusammen. Atmosphärische Feuchtigkeit wird ausgeschlossen. Glasschliffe und Hähne sollen auf dem Destillationswege keine Verwendung finden.

Methodik: Von 500—600 ml Lösungsmittel werden 50—75 ml abdestilliert. Zu diesem Destillat wird ein kleiner Überschuß von Karl Fischer-Reagens gegeben, der mit einer eingestellten Lösung von Wasser in Methanol (1,5—2 mg Wasser/ml) zurücktitriert wird. Destillation und Titration werden wiederholt, bis das Destillat wasserfrei ist, was im allgemeinen schon beim zweiten Mal der Fall ist. Nun wird die Probe — Flüssigkeiten mittels eines Scheidetrichters, konsistente Stoffe mittels einer besonderen zylindrischen Vorrichtung — unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit eingeführt. Die Wasserbestimmung der Probe wird, wie bei der Entwässerung des Lösungsmittels beschrieben, durchgeführt. Bei einem Wassergehalt von mehr als 0,1% kann eine zusätzliche Destillation erforderlich sein. Schäumen der Lösung wird durch Zugabe eines Antischaummittels unterdrückt.

H. Mesech.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1553 (1949).